Tome 45 — N° 1-2-3 — Janvier-Février-Mars 1948

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

COLLOQUE INTERNATIONAL DE SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE DE PARIS
Mai 1947 — 1er Fascicule

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Rédaction et Administration
Institut de Chimie, 11, rue Pierre Curie, Paris

Les prochains numéros du Journal contiendront les mémoires suivants :

P. Barchewitz. — Utilisation de infra-rouge proche à l'analyse chimique (Application à l'analyse des carburants).

J. Louisfert. — Spectre d'absorption dans le proche infra-rouge en lumière polarisée.

R. Lord jr. — The structure of cyclo-octatetraene.

H. Guering. — Détermination de la structure moléculaire de substances inorganiques et organiques à l'aide de la spectroscopie Raman.

Jean Chedin et S. Fénéant. — Spectrographie Raman et acides minéraux.

A. A. Ketelaar. — La liaison hydrogène dans l'état solide.

U. Liddel. — On the effect of inorganic ions of the hindered rotation of water as shown by infrared spectral studies.

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

PRIX DE L'ABONNEMENT 1947

France .... 600 francs
Étranger .... 800 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

Cotisation et Abonnement .... 500 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 600 pour la France et Frs : 800 pour l'Étranger.

Administration :

M. R. PALLAUD, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, PARIS, 5e.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Cotisation. — La cotisation annuelle est fixée à 100 francs. Elle donne droit à la réception des procès-verbaux des séances.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique,

Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques-postaux 61-31

COLLOQUE INTERNATIONAL DE SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE

Un colloque international de spectroscopie moléculaire s'est tenu à Paris du 26 au 29 mai 1947 à l'amphithéâtre de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences.

Dix-huit physiciens étrangers et de nombreux provinciaux ont pu assister aux travaux de ce colloque. L'organisation matérielle du colloque a été assurée grâce au concours financier du Service des Relations Culturelles et du Centre National de la Recherche Scientifique.

Cette réunion était la plus importante prise de contact des spécialistes de la spectroscopie moléculaire sur le continent européen depuis la guerre. Elle a permis de procéder à une mise au point des travaux effectués dans ce domaine depuis 1940. Aussi les séances étaient-elles bien remplies. La réunion de Paris avait été précédée, au début d'avril, d'un voyage d'étude de quelques spectroscopistes français en zone occupée d'Allemagne, voyage rendu possible grâce à l'appui du Haut Commissariat aux Affaires Allemandes. Avec la documentation recueillie au cours de ce voyage, les participants au colloque de Paris ont été mis au courant des études de spectroscopie moléculaire poursuivies en Allemagne, aux laboratoires de R. Mecke (Fribourg) et H. Schuler (Hechingen) et en Autriche, au laboratoire de Kohlrausch (Graz).

D'autre part, le colloque de Paris a été suivi de près d'un symposium sur la structure et la spectroscopie moléculaire aux États-Unis, qui s'est tenu à Ohio State University du 9 au 14 juin 1947, et nos collègues américains R. C. Lord et U. Liddel, qui sont venus assister au colloque de Paris, ont pu établir la liaison entre les deux réunions de spécialistes. Le service de la liaison scientifique des États-Unis en Europe avait chargé le Dr D. J. Montgomery d'assister comme délégué au colloque de Paris.

Voici le programme des exposés présentés au colloque, exposés qui paraîtront les uns au *Journal de Physique*, les autres au *Journal de Chimie-Physique* :

1° *Spectres de bandes* (*)

*E. Miescher (Bâle) : Spectres de bande de haute multiplicité.

*B. Rosen (Liège) : Étude des spectres électroniques de quelques oxydes diatomiques et triatomiques.

*Mme M. Freymann (Rennes) : Classification des bandes électroniques des sels d'Uranyle.

*Mme A. Daudin et Ch. Fehrenbach (Observatoire de Haute-Provence) : Les bandes de CN et C^2 dans les spectres des étoiles carbonées.

*Mme R. Herman et L. Herman (Meudon) : Sur le système de triplet de la molécule neutre de l'oxyde de carbone.

*B. Vodar (Paris) : Spectre d'absorption ultra-violet du gaz chlorhydrique.

*J. Roig et Van der Linden (Lille) : Étude photométrique de la bande $\lambda = 4.280$ Å de CuH à haute température.

2° *Effet Raman dans les cristaux*

*A. Menzies (Londres) : Raman effect in crystals.

*Mlle M. Harrand (Paris) : Nouveau montage pour l'étude de l'effet Raman dans les poudres cristallines.

*A. Rousset (Bordeaux) : Les raies Raman de faible fréquence des cristaux organiques.

*Mlle L. Couture (Paris) : Étude par l'effet Raman, de la perturbation apportée à un ion complexe par son entourage cristallin.

*J. P. Mathieu (Paris) : L'anisotropie de l'effet Raman dans les cristaux cubiques.

*Mme C. Vassas-Dubuisson (Paris) : Effet de la température sur les raies Raman de basse fréquence du nitrate de sodium.

*A. Fruhling (Paris) : Sur le spectre Raman d'un monocristal de benzène.

*J. Barriol et A. Fruhling (Paris) : La polarisation anormale de la lumière diffusée par les cristaux.

3° *Techniques de spectroscopie infra-rouge et Raman*

M. de Hemptinne (Louvain) : Utilisation des isotopes en spectroscopie Raman et infra-rouge.

H. W. Thompson (Oxford) : Quelques études infrarouges.

G. B. B. M. Sutherland (Cambridge) : Recent developments in infrared technique with a few applications to structural problems.

P. Barchewitz (Paris) : Utilisation de l'infra-rouge proche à l'analyse chimique : Analyse des carburants.

(*) Les articles marqués * paraîtront au *Journal de Physique*.

J. LECOMTE (Paris) : Résultats obtenus au laboratoire des recherches physiques à la Sorbonne entre 1940 et 1946 par l'équipe de l'infra-rouge.

*Mme J. VINCENT-GEISSE (Paris) : Détermination d'indices de réfraction de solides et de liquides dans l'infra-rouge au moyen d'une méthode de réflexion totale.

*Mme J. RAMADIER-DELBÈS (Paris) : Interférences de lames minces dans l'infra-rouge moyen.

*Mme J. RAMADIER-DELBÈS (Paris) : Étude de la dispersion de quelques prismes de verre dans le proche infra-rouge.

Mlle J. LOUISFERT (Paris) : Spectres d'absorption dans le proche infra-rouge en lumière polarisée.

4° *Spectres moléculaires et énergétique moléculaire*

K. WIELAND (Zurich) : Spectres d'absorption des halogénures de mercure (HgX^2) en équilibre thermique au-dessus de 1.000° C.

Mrs F. GARFORTH (Bristol) : The first singlet excited state of benzene.

Miss E. E. VAGO et R. F. BARROW (Oxford) : Dissociation energies of diatomic molecules.

C. MANNEBACK (Louvain) : *a*) Constante de rappel moléculaire et polarisabilité des atomes constituants.
b) Fonction potentielle des molécules.
c) Calcul de l'équation déterminant les fréquences des modes propres de vibration d'une molécule.

J. DUCHESNE (Liège) : Considérations sur les constantes de force d'interaction des molécules triatomiques linéaires.

I. PRIGOGINE (Bruxelles) : Étude spectroscopique de la loi d'action de masse.

R. FREYMANN (Rennes) : Étude des forces intra et intermoléculaires par la perturbation des fréquences infra-rouges et Raman.

J. GUY (Paris) : Comparaison entre la tautomérie et la mésomérie (*).

5° *Effet Raman et structure moléculaire*

R. C. LORD (Massachusetts Institute of technology à Cambridge) : The structure of cyclo-octotetraene C^8H^8.

(*) Voir *Comptes Rendus Ac. Sc.*, t. **223**, 1946, p. 798.

Mlle M. L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS (Lille) : Les spectres Raman des halogénures de phosphoryle et de thiophosphoryle.

H. GERDING (Amsterdam) : L'effet Raman de quelques dérivés du soufre.

A. KIRRMANN (Strasbourg) : Sur le dédoublement de la fréquence éthylénique dans les spectres Raman.

Mme S. FÉNÉANT et J. CHÉDIN (Paris) : Spectrographie Raman et acides minéraux.

6° *Liaison hydrogène et questions analogues*

E. BAUER (Paris) : La liaison hydrogène.

J. A. KETELAAR (Amsterdam) : La liaison hydrogène dans l'état solide : KHF^2 et KH^2PO^4.

J. CHAPELLE (Paris) : Spectres Raman d'un monocristal de sel de Seignette à diverses températures.

U. LIDDEL (Washington) : Hindered rotation in liquid water and the 2130 cm^{-1} band.

M. MAGAT (Paris) : Sur la dispersion diélectrique de l'eau liquide.

Mlle A. M. VERGNOUX (Paris) : Application de la mesure des intensités dans les spectres d'absorption infra-rouges à l'étude des solutions d'alcool dans un solvant neutre.

P. CLÉMENT (Paris) : Interactions moléculaires par liaison hydrogène.

H. LENORMANT (Paris) : La liaison peptidique.

F. J. TABOURY (Poitiers) : Caractères spectrographiques généraux des complexes d'addition moléculaire des cétones.

7° *Rapports sur les travaux de spectroscopie moléculaire poursuivis en zone française d'Allemagne et en Autriche.*

J. LECOMTE (Paris) : Rapport sur les travaux du Pr R. MECKE. à Fribourg en Brisgau et à Wallhausen.

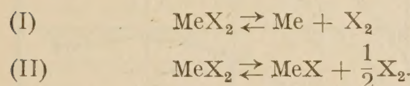
J. ROIG (Lille) : Rapport sur les travaux du Pr H. SCHULER à Hechingen.

A. KASTLER (Paris) : Rapport sur les travaux du Pr KOHLRAUSCH et de son équipe à Graz.

SPECTRES D'ABSORPTION DES HALOGÉNURES DE MERCURE (HgX_2) EN ÉQUILIBRE THERMIQUE AU-DESSUS DE 1000°C

par K. WIELAND (Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität)

La dissociation thermique d'une molécule triatomique de la formule MeX_2 (Me = Métal, X = Halogène) est caractérisée, outre la dissociation bien connue de $X_2 \rightleftarrows 2X$, par les deux équilibres :



(I) $MeX_2 \rightleftarrows Me + X_2$

(II) $MeX_2 \rightleftarrows MeX + \frac{1}{2} X_2$.

L'équilibre II avec formation d'un radical MeX, quoique peu réalisé par les chimistes, n'est pas en général négligeable aux températures élevées. Dans un travail concernant la molécule CdI_2 (1) nous avons pu montrer que la dissociation II domine même la dissociation I. En outre, les spectres d'absorption d'un grand nombre de radicaux diatomiques (2) en équilibre thermique prouvent d'une façon qualitative l'importance de la dissociation II.

TABLE 1

Constantes moléculaires

Molécule	ΔH_0 (4) (Hg) + (X_2) = (HgX_2)	r_0 (5) (X–Hg–X)	ω_s	ω_{as}	ω_δ (6)
$HgCl_2$	47300 cal./mol.	4,68 A	362	421	73 (75) cm^{-1}
$HgBr_2$	42750 »	4,88 »	229	307	53 (61) »
HgI_2	33500 »	5,22 »	156	235	46 (50) »

Radical (8)	ΔH_0 (Hg)+(X)=(HgX)	r_0 (Hg — X)	ω_0
HgCl......	24000 cal./mol.	~ 2,5 A	291 cm^{-1}
HgBr	16000 »	~ 2,8	185 »
HgI	9000 »	~ 2,9	124 »

Le présent travail, fait en collaboration avec A. HERCZOG, s'occupe des molécules HgX_2 (X = Cl, Br, I). De toutes les molécules de la formule MeX_2, ce sont celles du mercure qui ont les données thermochimiques et moléculaires les mieux connues. D'une part, par les mesures au manomètre de BRAUNE et KNOKE (3), on connaît très exactement la pression de dissociation jusqu'à des températures de 1200°C. D'autre part, par des recherches spectroscopiques et de diffraction électronique, on connaît assez bien les constantes moléculaires nécessaires pour calculer l'équilibre thermique de ces molécules linéaires (voir table 1).

En tenant compte seulement de l'équilibre I (c'est-à-dire en faisant usage des constantes moléculaires de HgX_2 seulement) les résultats calculés par la méthode statistique sont en accord excellent avec les résultats expérimentaux de BRAUNE et KNOKE (voir table 2) :

TABLE 2

Constantes d'équilibre K^1_p

	$K^{I}_p = \frac{(Hg)\cdot(X_2)}{(HgX_2)}$					
	$HgCl_2$		$HgBr_2$		HgI_2	
T	1000°	1500°	900°	1400°	750°	1200°K
Log K^{I}_p obs. (3)	5,035	1,643	4,921	1,260	0,711	4,323
Log K^{I}_p calc....	5,046	1,643	4,915	1,259	0,708	4'316

Cette bonne concordance nous a fait croire que l'équilibre II avec formation d'un radical HgX ne peut pas se manifester du tout (9). Nous fûmes donc surpris lorsqu'en chauffant les vapeurs de HgX_2 au-dessus de 1000°C nous avons obtenu dans l'ultraviolet (entre 3100 et 2700 A) les spectres d'absorption des radicaux HgX (10). Pour observer ces spectres sous des conditions bien définies nous avons employé des tubes en quartz à volume connu et remplis d'une quantité pesée du sel HgX_2. Ces tubes ne peuvent

pas être chauffés au-dessus de 1200°C. En outre il faut employer des concentrations très petites (pressions à zéro de 5 à 25 mm dans un tube de 10 cm de longueur) pour que le spectre du radical ne soit pas masqué par l'absorption continue de la molécule HgX_2. L'apparition inattendue des radicaux HgX dans l'équilibre thermique s'explique par les pressions partielles ($p_{part.}$) à partir de différentes pressions à zéro ($p^0{}_0$) (voir tableau III).

Il n'est pas possible de vérifier, par mesure quantitative de l'absorption, les concentrations calculées pour HgI, parce que les coefficients d'absorption d'un radical sont *à priori* inconnus. Mais d'une façon relative on peut mesurer quantitavement la variation

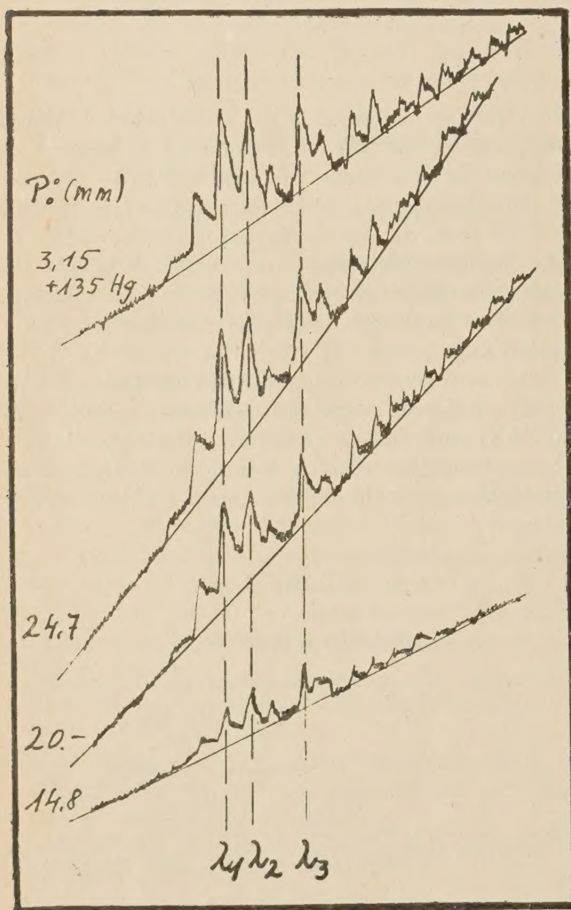


Figure 1. — Bandes d'absorption de HgI.

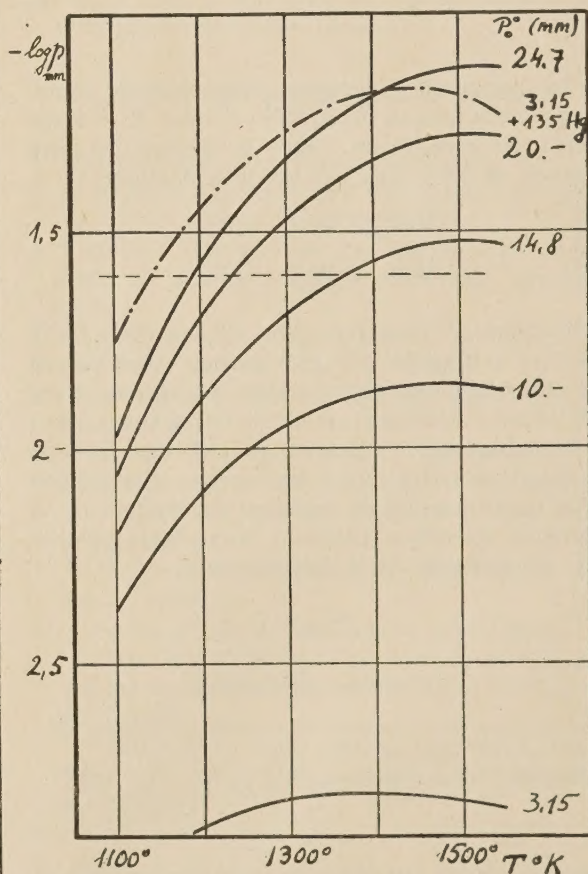


Figure 2. — Concentration (pression partielle $p_{part.}$ en mm) du radical HgI.

la grande sensibilité de l a méthode spectrographique En effet, celle-ci permet d'observer ces radicaux à une concentration bien au-dessous d'un pour mille de la concentration totale et par là bien en dehors de ce qu'on peut mesurer avec un manomètre.

Nous avons en particulier étudié la dissociation thermique de HgI_2 aux températures de 1000° à 1200°C. Si l'on tient compte aussi de l'équilibre II (en faisant usage des constantes mo éculaires du radical HgI) on peut calculer par la méthode statistique de l'intensité des bandes du radical et la comparer avec les résultats calculés. Les microphotogrammes reproduits dans la figure 1 et évalués à l'aide de marques d'intensité calibrées montrent les bandes d'absorption du radical HgI (λ_1 = 3061A (v', v'' = 0,1), λ_2 = 3050A (v', v'' = 0,0), λ_3 = 3028A (v', v'' = 1,0)) pour la même température et pour les mêmes pressions que nous avons calculées dans le tableau III.

Par les hauteurs des bandes (pointes des courbes

Tableau III

Dissociation thermique de HgI_2 à 1180°C

p_0^0	HgI_2	3,1	14,8	24,7	3,1 mm
	Hg	0	0	0	135 »
$p_{part.}$	HgI_2	0,01	0,9	3,15	0,5 mm
	Hg	16,8	77,9	128,8	737,0 »
	I_2	1,2	18,1	39,9	1,15 »
	I	31,2	119,7	177,9	30,3 »
	HgI	0,002	0,03	0,06	0,06 »
		49,212	216,63	349,81	769,01 mm

à partir du fond) on juge que, conformément à notre calcul, la concentration des radicaux HgI à 1180°C est sensiblement la même pour une pression à zéro de 24,7 mm de HgI_2 d'une part et pour une pression à zéro de 3,1 mm de HgI_2 en plus de 135 mm de mercure d'autre part.

Si l'on calcule la concentration de HgI en fonction de la température, on trouve des valeurs maxima pour des températures voisines de 1200°C (1400° — 1500°K) (voir fig. 2).

Tableau IV

Energies de liaison

Molécule	XM — X	M — X	
$HgCl_2$	80	24 kcal./mol.	(8)
$HgBr_2$	71	16 »	
HgI_2	60	9 »	
CdI_2	57	36 »	(1)
ZnI_2	51	47 »	(7)
$PbCl_2$	78	73 »	(11)
PbJ_2	63	46 »	(11)
$CuCl_2$	80	70 »	(12)
H_2O	118	100 »	(13)
CO_2	125	211 »	(14)
SO_2	150	92 »	
H_2S	89	73 »	
NO_2	72	122 »	

La concentration de HgI est donc très petite même aux conditions optima. Quant aux radicaux HgBr et HgCl on peut constater, à partir d'un calcul analogue, que les conditions optima s'établissent à des températures plus élevées, mais que les concentrations sont du même ordre que pour HgI.

Les molécules HgX_2, semble-t-il, prennent une position tout à fait exceptionnelle du fait que l'équilibre II avec formation d'un radical joue un rôle presque négligeable. Ce fait est surtout dû à la grande différence entre l'énergie de liaison du premier et celle du deuxième atome d'halogène. Ces énergies de liaison ainsi que celles de quelques autres molécules de la formule MX_2 se trouvent dans le tableau IV.

N. B. — Une publication plus détaillée paraîtra dans les *Helv. Chim. Acta*.

BIBLIOGRAPHIE

(1) K. Wieland u. A. Herczog. — *Helv. Chim. Acta*, **39**, 1702 (1946).

(2) Voir par ex. R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon. — The identification of Molecular Spectra. London, Chapman and Hall (1941).

(3) H. Braune und S. Knoke. — *Z. physikal. Chem.*, **152**, 409 (1931).

(4) Les chaleurs de formation ΔH_0 ont été recalculées d'après les données thermochimiques de Braune et Knoke.

(5) Les distances X.....X des molécules linéaires HgX_2 ont été mesurées par Gregg, Hampson, Jenkins et Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 852 (1937).

(6) Les fréquences de vibration ω (s = symétrique, as = antisym., δ = déformation) ont été déduites des spectres ultraviolets par M. Wehrli, *Helv. Phys. Acta*, **11**, 339 (1938). Les valeurs de $\omega\delta$ entre parenthèses qui diffèrent peu des valeurs données par Wehrli, ont été employées pour calculer K^1_p (voir table 2).

(7) H. Sponer. — *Z. physikal. Chem.* (B), **11**, 425 (1931).

(8) Les constantes moléculaires du radical HgCl ont été déduites du spectre visible (K. Wieland, *Helv. Phys. Acta*, **14**, 420 (1941)). Les données analogues pour HgBr et HgI ne sont pas encore publiées.

(9) K. Wieland. — *Nature*, **156**, 504 (1945).

(10) Les spectres d'absorption sont identiques aux spectres d'émission, système C de HgX (voir *Z. Phys.*, **76**, 801 et **77**, 157 (1932)).

(11) B. Popov et M. Neujmin. — *Sow. Phys.*, **2**, 394 (1932).

(12) K. Butkow et Boizowa. — *Sow. Phys.*, **5**, 393 (1934).

(12) J. Terrien. — *Ann. de Phys.*, **9**, 477 (1938).

(13) R. J. Dwyer et O. Oldenberg. — *J. Chem. Phys.*, **12**, 351 (1944).

(14) E. Wicke. — *Ergebn.. Exak. Naturwiss.*, **20**, 1 (1942).

THE FIRST SINGLET EXCITED STATE OF BENZENE

par Mrs F. GARFORTH (Bristol)

RÉSUMÉ

Le système de bandes d'absorption du benzène vers 2650 Å est un système « interdit » qui conduit de l'état fondamental à un état excité possédant la même symétrie D_{6h} que celle de l'état fondamental ; c'est-à-dire que le noyau benzénique conserve la forme d'un hexagone plan régulier ; on peut donc appliquer à cet état une expression d'énergie potentielle de même forme que pour l'état fondamental.

L'analyse des spectres d'absorption des différents benzènes ordinaire et dentériés a permis le calcul des fréquences de vibration de l'état excité de C^6H^6 et de C^6D^6. Connaissant ces fréquences il est possible de calculer les forces de rappel et les distances approximatives des atomes dans l'état excité. Il est aussi possible de calculer l'énergie de zéro absolu des deux molécules pour les deux états fondamental et excité et l'on trouve pour le déplacement isotopique entre les niveaux électroniques des deux spectres la valeur théorique de 208 cm^{-1} en excellent accord avec le déplacement mesuré qui est de 200 cm^{-1}.

Because of the high symmetry of the benzene molecule, it has been found possible to analyse one of its electronic transitions in great detail, and hence to estimate the geometrical and elastic constants of the excited state concerned in the transition. In 1937 Sklar predicted that the absorption system of benzene near 2650 A arose from a « forbidden », ${}^1A_{1g} — {}^1B_{2u}$ transition ; and, with Goeppert Meyer. he calculated the transition energy as 5.0 e. v. (1).

Sklar, Sponer, Nordheim and Teller analysed the system of benzene in 1939 (2), and Sponer that of C_6D_6 in 1940 (3). These analyses bore out the predictions of Sklar as to the symmetry of the upper state, and enabled four vibration frequencies in the excited state to be assigned in each case.

With Professor Ingold and Dr. Poole, I have measured and analysed the corresponding absorption systems of 1 : 3 : 5 — $C_6H_3D_3$, p — $C_6H_4D_2$ and p — $C_6H_2D_4$, and, in the light of these data, have re-analysed those of C_6H_6, C_6D_6 and C_6H_5D, measured by Sponer and co-workers, and the corresponding fluorescence systems of C_6H_6, C_6D_6 and 1 : 3 : 5 — $C_6H_3D_3$, measured by Ingold and Wilson. By using the Teller-Redlich product theorem, and the calculation of force constants, both in application to the excited state and to the ground state, we have been able to observe or estimate all the vibration frequencies of the upper state of C_6H_6 and C_6D_6.

Our analyses show conclusively that Sklar's assignment of the upper state to the B_{2u} symmetry class is correct. Therefore the charge cloud symmetry is $B_{2u} \times B_{2u} = A_{1g}$, *i. e.*, in this state the nuclear system has the full D_{6h} symmetry, and is thus a plane regular hexagon, as in the ground state. Accordingly only two parameters are required to determine the geometry of the molecule viz., the C — C and C — H bond lengths. These we have determined using the known empirical relationships between bond lengths and the corresponding stretching force constants.

The simplest normal co-ordinate treatment of the benzene molecule is that of Bright Wilson (4), who adopted a potential function containing six constants. The potential anergy, V, is given by :

$$2V=F\Sigma r^2 + f\Sigma s^2 + D\Sigma a^2\rho^2 + d\Sigma b^2\sigma^2 + G\Sigma c^2\varphi^2 + g\Sigma b^2\mu^2$$

Where F, f, D, d, G, g are the force constants ; a is the C — C and b the C — H equilibrium bond length and $c = \frac{\sqrt{3}a}{2}$; r is the deviation of the C — C and s of the C — H bond from the equilibrium lengths ;

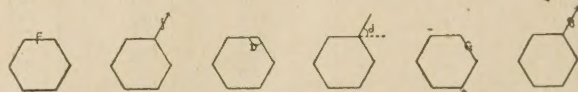


Fig 1.

ρ is the angular planar deformation of the internal ring angle, and σ the angular deviation in the plane of the ring of a C — H bond from the bisector of the external ring angle ; φ is the angle through which a C — C bond is twisted by out-of-plane displacements of the carbon atoms attached to the atom pair ; and μ is the angle by which the bond of a hydrogen atom is bent out of the plane of the three nearest carbon atoms. The force constants, therefore, represent C-stretching, H-stretching, planar C-bending, planar H-bending, out-of-plane C-twisting and out-of-plane H-bending respectively (fig. 1).

The frequency equations derived from this potential function have been compared with spectrally determined values in the ground state by Kohlrausch and by Lord and Andrews ; and, while the in-plane constants give rise to reasonable values for the frequencies of vibration, some of those calculated fom the out-of-plane equations differ by as much as 50 % from the observed values. Bell ([5]) has therefore proposed to modify the out-of-plane part of the potential function described by measuring the torsion about a C — C bond in terms of $\varphi_C + \varphi_H$ where φ_C and φ_H are the relative angular twists, about the given bond, of the two attached C — C bonds and the two attached C — H bonds, respectively. This modifies the relevant term in the potential function to $Q\Sigma c^2(\varphi_C + \varphi_H)^2$ where Q is the force constant which now replaces G. The out-of-plane frequency equations are also modified, and Bell has shown that, in the ground state, satisfactory agreement is obtained with the experimentally determined frequencies.

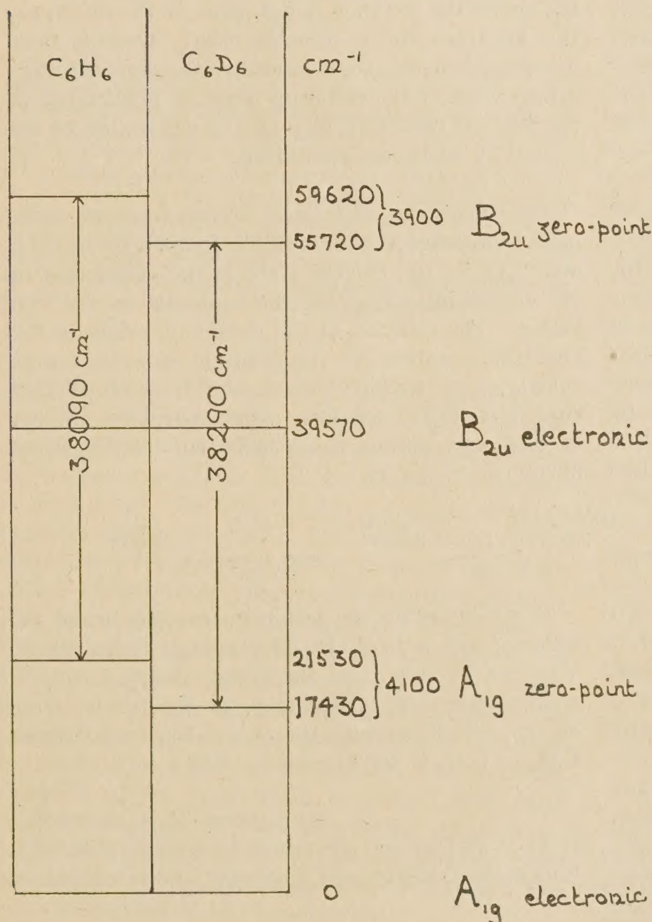


Fig. 2. — Zero-point energies of C_6H_6 and C_6D_6

Using the Wilson-Bell potential function we have calculated the constants F, f, D, d, Q and g for the excited state of the benzene molecule. The ground state constants have been calculated by the same methods using the corresponding frequencies ([6]), and the close agreement of calculated with observed frequencies in this state gives reason to believe in the validity of such calculations in the upper state. The values of these constants in the two electronic states are, in dynes/cm. $\times 10^5$:

	F	f	D	d	Q	g
Ground ...	7.61	5.06	0.68	0.69	0.0670	2.29
Excited ...	6.53	5.35	0.52	0.57	0.0209	1.25

From the constants F and f we can determine the lengths of the C — C and C — H bonds in the excited state. Using Badger's rule,

$$X = k(x - K_{ij})^{-3},$$

where X = force constant, x = bond length, k = constant and K_{ij} is *a* constant depending on the principal quantum numbers of the bonding electrons (for the C — C bond it has the value 0.68), and assuming that, for the bond of a benzene ring, the value of k is, to a close approximation, the same in both electronic states, it is found that the percentage increase in the length of the C — C bond as a result of the electronic excitation is 2.7. Applying Clark's relationship,

$$X = Cx^{-6}$$

and taking C to be the same in both states, an enlargement of 2.6 % is found. Thus the C — C bond length in the excited state lies near 1.43 A.

In all the absorption systems studied we noticed an increase in the frequency of hydrogen stretching vibrations on excitation, indicating an increase in the force constant f and a decrease in the length of the C — H bond. This effect is reasonable, as the excitation partly removes one electron from the neighbourhood of a carbon atom. It thus increases the resistance of the associated C — H bond to stretching, both because of the increased effective nuclear charge on the carbon atom, and because of the effective incompleteness of its valency shell. The actual reduction in bond length, as calculated from Badger's and Clark's

rules is 1.2 % giving the length of the C — H bond in excited benzene as 1.07 A.

The planar bending constants *D* and *d* are a measure of the restoring forces called into play when the C — C — C or C — C — H angles respectively are distorted in the plane of the ring. The trigonal nature of the carbon atomic orbitals of the three saturated electron pair bonds tends to keep these bonds at 120° to one another, and the repulsive forces between the electron pairs militate against any changes from these relative positions. However, the reduction in *D* and *d* when one of the unsaturation electrons is excited, thereby weakening the π shell, shows that these electrons play some part in helping to maintain the planar hexagonal symmetry.

The out-of-plane constants, *Q* and *g*, suffer much more drastic reductions as a result of excitation than do any of the planar elastic constants. *Q* measures the harmonic resistance of a C — C bond to torsion arising from unequal displacements of the atoms attached on either side. Since the saturated electron pair belonging to a bond has cylindrical symmetry about the line of the bond any resistance to such torsion must arise from the unsaturation electrons, and must, therefore, be much reduced by the weakening of the unsaturation shell through excitation.

The constant *g* measures the resistance to the bending of a hydrogen atom out of the plane of the three nearest carbon atoms. Such motion is tangential to the contours of electron density of the saturated electron pairs of the C — C bonds, and, therefore, these electrons can contribute little to the harmonic restoring moment. However, the hydrogen motion lies across the common nodal plane of the unsaturation electrons and is directed closely towards their density gradients ; these electrons, therefore, provide a large part of the restoring force, as is mirrored in the marked reduction in *g* on the weakening of the π shell by electronic excitation.

A further point of interest arising from our complete knowledge of the vibration frequencies of C_6H_6 and C_6D_6 in the excited state is the estimation of the zero-point energy of the molecule in the two states. The position of the electronic origin in the absorption systems of the isomeric benzenes can be calculated to within 2 cm^{-1}, and it is found that this shifts fairly regularly with increasing number of deuterium atoms from 38090 cm^{-1} for C_6H_6 to 38290 cm^{-1} for C_6D_6 :

	C_6H_6	C_6H_5D	p-$C_6H_4D_2$	sym-$C_6H_3D_3$	p-$C_6H_2D_4$	C_6HD_5	C_6D_6
cm^{-1}	38090	38124	38154	38184	38219	......	38290
Shift	34	30	30	35	2 × 35		

The total shift to higher frequency is 200 cm^{-1}. To a close approximation the electronic energy of a given state is not altered by isotopic substitution, and therefore the difference between the energies of the two combining states remains the same, so that almost the whole of the observed shift must arise from the difference of the zero-point energies of the combining states in the isomeric molecules. Knowing the frequencies of all the vibrations of C_6H_6 and C_6D_6 in the ground and excited states the zero point energies may be calculated. The energies, in cm^{-1}, are given in the following table,

	C_6H_6	C_6D_6	Isotope Shift
Excited State	20050	16154	— 3896
Ground State..........	21535	17431	— 4104
Transition	— 1485	— 1277	+ 208

The estimated shift of + 208 cm^{-1} agrees remarkably well with the observed shift in the position of the origin of + 200 cm^{-1}.

These values for the zero-point energies are of the order of one half of the total energy of transition. This can be seen from the energy diagram (fig. 2), which shows that the change in purely electronic energy associated with the A_{1g} — B_{2u} transition of C_6H_6 or C_6D_6 is 39570 cm^{-1} = 4.88 e. v.

Francesca M. Garforth
H. H. Wills Physics Laboratory University of Bristol.
Chemistry Departement, University College London.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *J. Chem. Phys.*, (1938), **6**, 645.
(2) *J. Chem. Phys.*, (1939), **7**, 207.
(3) *J. Chem. Phys.*, (1940), **8**, 705.
(4) *Phys. Rev.*, (1934), **45**, 706.
(5) *Trans. Faraday Soc.*, (1945), **41**, 293.
(6) *J. Chem. Soc.*, (1946), 316.

DISSOCIATION ENERGIES OF SOME DIATOMIC MOLECULES

by E. E. VAGO and R. F. BARROW, Physical Chemistry Laboratory, University of Oxford

RÉSUMÉ

Les auteurs ont continué, dans la région 2100-6500 Å, les recherches commencées par W. Jevons sur les spectres électroniques d'une vingtaine de molécules diatomiques, combinaisons entre C, Si, Ge, Sn d'une part et O, S, Se et Te d'autre part. Les spectres ont été étudiés en émission et absorption, mais c'est la technique d'absorption qui a donné les résultats les plus complets. Les auteurs montrent comment on peut déduire des spectres les énergies de dissociation et les produits de dissociation de ces molécules pour les deux niveaux, fondamental et excité. Ils déterminent aussi les forces de liaison et les distances internucléaires et trouvent des relations entre ces grandeurs correspondantes aux différentes molécules.

Continuing work begun by Dr. W. Jevons, we have been investigating the electronic spectra in the region 2100-6500 Å of a group of the twenty diatomic molecules formed from C, Si, Ge, Sn and Pb with O, S, Se and Te. We have studied the spectra both in emission and absorption. The latter technique is particularly fruitful ; thus, for SnTe we have been able to observe seven band-systems in absorption (1), only one of which is readily observed in emission. The molecules show a gradation of properties such as force constants and internuclear distances in the ground state with the number of electrons in the molecule (2). There is also some evidence that excited states of the molecules correspond : for example, the ratio of the upper state to ground state force constant is often the same for similar upper states of different molecules (3, 4). In the present paper we consider briefly some of the observations on dissociation energies of these molecules.

Two methods in conjunction have been used to obtain dissociation energies. First, the Birge-Sponer method, which is a linear extrapolation from the vibration frequency and the anharmonic coefficient, has been shown by various authors, particularly Gaydon (5), to be inaccurate. It can, however, be said that provided that the products of dissociation are neither ^1S atoms nor ions, then if a sufficient number of vibrational levels are observed to give an accurate value of $x\omega$ — and possibly a rough value of $y\omega$ — then the extrapolation leads at any rate to an upper limit for the dissociation energies of excited states, and to approximate values for ground states. Secondly, we have been able to observe in a few favourable cases the onset of continuous absorption at the short-wavelength end of a band-system, which gives a very good value for the upper state dissociation energy. It remains to decide on the products of dissociation in order to derive in addition the dissociation energy of the ground state.

These methods may be illustrated by some data for SnSe (4). A transition, E — X, is observed in absorption in the region 2730-3410 A in which the upper state vibrational levels have been followed as far as $v' = 32$. The bands are followed fairly sharply by the onset of continuous absorption. Measurement gives a dissociation energy of 0.73 eV ; i. e. a dissociation limit 4.54 eV above the ground state. Now the Birge-Sponer extrapolation for the ground state gives $D_x = 4.62$ eV : this concordance suggests that both the ground state and the E state dissociate into the same products since the possible electronic levels of both Sn and Se lie more than 1 eV apart. Moreover, the most plausible assumption seems to be that the products of dissociation are in their ground states, i. e.



$$\text{SnSe(X, E)} \rightarrow \text{Sn}(^3P) + \text{Se}(^3P).$$

The observed dissociation energy of 0.73 eV for the E state is about 40 % of the linearly extrapolated value, and that for the D state — assuming that it also dissociates to give the same products — obtained from the limit at 4.54 eV. is about 70 % of the extrapolated figure. If we use the same fractions of the extrapolated values of the dissociation energies for the D and E states of SnO and SnS we again obtain a limit quite close to 100 % of the extrapolated ground state dissociation energy. For SnTe and PbSe, and with less certainty PbO and PbS, the onset of continuous absorption has been observed, but it has not yet been possible to follow the upper state progression right up to the limit. By similar reasoning, however, estimates of the dissociation

energies of the E, D and X states of these compounds can be made with some confidence. The results are summarised in table 1.

TABLE I

Force constants k_e, dynes/cm $\times$ 10^5, and energies of dissociation D, eV

Molecule	SnO		SnS		SnSe		SnTe	
State	k_e	D	k_e	D	k_e	D	k_e	D
E.......	2.06	1.35	1.29	1.30	1.08	0.73	0.82	0.6
D	2.82	2.24	1.64	1.89	1.43	1.12	1.16	0.9
X	5.62	5.91	3.54	5.40	3.06	4.54	2.44	4.1
Molecule	**PbO**		**PbS**		**PbSe**		**PbTe**	
State	k_e	D	k_e	D	k_e	D	k_e	D
E.......	1.68	?0.53	—	?0.40	—	—	—	—
D	2.46	?1.12	1.47	?0.92	1.22	?0.75	—	—
X	4.56	?4.86	3.00	?4.60	2.59	?4.27	2.09	—

A somewhat different line was taken in the case of the silicon compounds (3). It is known from rotational analysis that the D states of SiO and SiS are $^1\Pi$; it may therefore be supposed that they and probably also the D states of SiSe and SiTe correspond to the $A^1\Pi$ state of CO. The E states might be analogous to the $a^1\,{}^3\Sigma$ state of CO. In table 2 are

TABLE II

Force constants k_e, dynes/cm $\times$ 10^5, and energies of dissociation, D eV.

Molecule	State	k_e	$D_{extd.}$	$\nu_e + D$	D_{mean}
SiO	E	—	—	—	1.7
	D	4.35	—	—	2.95
	X	9.25	8.26	8.26	8.26
SiS	E	1.42	1.36	6.61	1.22
	D	2.30	1.75	6.09	2.13
	X	4.94	6.72	6.72	6.47
SiSe	E	1.16	0.89	5.67	1.27
	D	1.95	2.57	6.59	2.02
	X	4.10	5.86	5.86	6.04
SiTe........	E	0.79	—	—	1.37
	D	1.55	2.09	5.64	2.03
	X	3.14	5.52	5.52	5.58

given the equilibrium force constants, the linearly extrapolated values of the dissociation energies and the corresponding limits, $\nu + D$. Now if it is assumed that the ground states are formed from ground state ^3P atoms, it then becomes most probable that the D $^1\Pi$ state dissociates into ^3P atoms, since the next combination of atomic states that could give a singlet molecular state is, by the WIGNER-WITMER rules, $^1D + {}^1D$ which lies at about 2 eV above the $^3P + {}^3P$. If the combination $^1D + {}^1D$ were involved, we should have for instance in the case of SiS, using the value $D_X = 6.7$, $\nu_D + D_D = 8.7$, or $D_D = 4.4$, which seems too far from the extrapolated value of 1.75. It seems therefore most likely that the D states dissociate into ^3P atoms. The E states may be triplet states, in which case they may arise from $^3P + {}^1D$ atoms ; however the extrapolated dissociation limit for this state is so close to the mean limit of the D and X state, that it seems probable that all three are formed from ground state atoms. We therefore proceed to derive improved values of the dissociation energies from the mean value of the dissociation limit,

$$\frac{1}{3} \{ D_X + \nu_D + D_D + \nu_E + D_E \}$$

given in the last column of table 2.

On considering the results obtained by these methods, we find that : 1° The ground state dissociation energies follow the expected trends of the bondstrengths : the dissociation energy decreases from oxide to telluride of a particular non-metal and similarly there is a decrease from silicon to lead.

2° The dissociation energies of all the states vary in very much the same way as the force constants. These relations confirm to some extent, by internal consistency, the values of the dissociation energies themselves.

BIBLIOGRAPHIE

(1) BARROW, R. F. and VAGO, E. E. — *Proc. Phys. Soc.*, **56**, 78, 1944.
(2) BARROW, R. F. — *Ibid.*, **56**, 204, 1944.
(3) VAGO, E. E. and BARROW, R. F. — *Ibid.*, **58**, 538, 1946.
(4) VAGO, E. E. and BARROW, R. F. — *Ibid.*, **58**, 707, 1946.
(5) GAYDON, A. G. — *Ibid.*, **58**, 525, 1946.

RÉSUMÉ DE COMMUNICATIONS FAITES AU COLLOQUE DE SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE DE PARIS

Par C. MANNEBACK, Université de Louvain.

I. Essai d'interprétation de la constante de rappel moléculaire f en fonction de la polarisabilité α des atomes ou ions constituants par J. FRIPIAT.

1. Molécules biatomiques. *Bull. Acad. Roy. Belg.* Sciences **31**, p. 39-60 (1945).

2. Molécules polyatomiques. *Idem.*, **32**, p. 465-482, (1946).

Si pour la série homologue de molécules HX (x = Cl, Br, I), on porte en abscisse l'inverse de la polarisabilité α de l'ion d'halogène et en ordonnée la constante de rappel f, on obtient la droite (f unités 10^5 dyn/cm et α unités 10^{-24} cm^3).

$$f = 1{,}52 + 10{,}2/\alpha$$

Les valeurs de f se trouvent dans le livre bien connu de KOHLRAUSCH et α, polarisabilité de l'ion halogène libre, provient des anciens travaux de FAJANS et JOOS, résumés par WOLF dans le 2[e] vol. du t. XXIV du *Handbuch der Physik* (2[e] édit.). Si on adopte, au contraire la valeur de la polarisation α^* de l'ion halogène « engagé » dans la combinaison HX, on trouve la droite

$$f = 1{,}52 + 7{,}5/\alpha^*.$$

Ainsi les deux droites ont même ordonnée à l'origine. Les écarts n'atteignent pas 1/2 % sauf pour α (1) libre.

Remplaçant l'halogène par le groupe méthyle, on obtient (α^*, ion « engagé »).

$$f = 1{,}32 + 6{,}34/\alpha$$

et

$$f = 1{,}32 + 4{,}8/\alpha^*.$$

Pour les molécules X^2 d'halogènes (Cl, Br, I) on obtient (α polarisation dite « atomique » obtenue à partir de la réfraction atomique Gmelin, Handb. anorg. Chemie)

$$f = 1{,}02 + 4{,}9/\alpha.$$

La précision est moindre que pour les relations précédentes. Recalculant f, on trouve 2 % d'erreur pour Cl et Br et 5,8 % pour I.

Enfin, pour les molécules ICl et IBr constituées par des atomes d'halogènes différents, il existe une règle d'additivité (X = Cl, Br)

$$f = 1{,}02 + 2{,}45/\alpha_I + 2{,}45/\alpha_X$$

qui englobe la relation précédente.

Dans toutes les relations qui viennent d'être données si l'on remplace l'halogène Cl, Br, I par F ou par H, on obtient des résultats discordants : le point se situe fort en dessous de la droite, comme si, pour des polarisabilités très faibles ($1/\alpha$ grand), il y avait une courbe de « saturation » tendant vers l'horizontale.

En résumé, on trouve empiriquement que la valeur de la constante de rappel des molécules biatomiques, pour lesquelles on possède les données nécessaires, est la somme de deux termes : un terme croissant avec la « raideur » ou la résistance à la déformation ($1/\alpha$) de l'ion ou de l'atome ou de chacun des deux atomes constituant la molécule plus un terme constant. Ce dernier, l'auteur l'appelle « terme quantique » par opposition au terme « classique » en $1/\alpha$, bien qu'une explication de ce dernier, basée sur les conceptions anciennes de LORENTZ, n'apparaisse pas clairement.

2. Une extension de ces résultats est possible, dans certaines limites, d'abord aux molécules diatomiques composées d'atomes alcalins, connues par la spectroscopie (*Weizel*, Handbuch der Exper. Physik, Ergänzband I et SPONER, Molekülspektren). Li_2, Na_2, K_2, Rb_2 (Cs_2 et Li_2 tombent en dessous de la droite). On obtient

$$f = 0{,}073 + 0{,}020/\alpha.$$

Utilisant ici la règle d'additivité donnée plus haut, on retrouve la valeur de f pour NaK à 3 % près. Les molécules triatomiques, cyanures halogénés X — C ≡ N (X = Cl, Br, I) donnent (α, atome X) à 1 % près

$$f = 1{,}68 + 7{,}625/\alpha_X.$$

L'emploi de la polarisation ionique donne des erreurs

dépassant 2 %. La constante f se rapporte à la liaison CX.

Enfin, les molécules triatomiques angulaires $(H_2C)X_2$, (X = Cl, Br, I) où le groupe CH_2 est considéré comme un élément simple, fournissent aussi une loi linéaire pour les constantes de rappel de « valence » (H_2C) — X ; la loi n'est pas vérifiée pour la constante de déformation.

II. Fonctions potentielles de molécules.

BERNARD, MANNEBACK et VERLEYSEN. Fonction potentielle des mouvements plans de la molécule de benzène. Calcul des fréquences normales de vibration des molécules sym-$C_6H_3D_3$, para-$C_6H_4D_2$ et para-$C_6H_2D_4$. *Ann. Soc. Scientif. Bruxelles.* Série I, **59**, p. 376 (1939) et **60** p. 45 (1940).

Reprenant des travaux antérieurs, les auteurs se sont proposé le calcul d'une fonction potentielle « précise » commune aux molécules C_6H_6 et C_6D_6, qu'ils comparent en détail avec celles d'autres auteurs. La nouvelle fonction sert au calcul de trois molécules substituées et la comparaison avec l'expérience sert de critère pour apprécier la valeur de la fonction proposée.

En utilisant une fonction comprenant au total 16 paramètres différents de zéro, on a calculé 19 fréquences pour C_6H_6 et C_6D_6, 11 fréquences pour sym $C_6H_3D_3$, 12 fréquences pour les deux molécules para, soit au total 42 fréquences à partir de 16 paramètres seulement, l'erreur maximum par rapport aux fréquences expérimentales ne dépassant jamais 2,1 %.

Dans 5 cas seulement, l'erreur a dépassé 1 %, tandis que l'erreur absolue moyenne de l'ensemble est de 0,42 % seulement. Il y a lieu de remarquer qu'aucune correction arbitraire n'a été faite pour tenir compte de l'anharmonocité des données. La fonction potentielle est une sorte de moyenne entre une fonction plus exacte pour C_6H_6 et une autre pour C_6D_6.

Dans son ensemble, la fonction proposée ressemble à la fonction de valence-déformation bien connue de E. B. WILSON. Elle s'en distingue principalement par l'introduction absolument nécessaire d'un couplage angle-côtés adjacent à l'intérieur de l'anneau carboné. Ensuite, on a pu mettre en évidence une interaction sensiblement plus faible entre deux liaisons CH (ou CD), dont la valeur va en décroissant de la position ortho à la position méta, pour devenir nulle en position para. Enfin, la fonction contient divers petits termes de couplage, dont la présence contribue à donner la précision « mathématique » à la fonction, mais dont la valeur n'est pas fixée sans ambiguïté, à cause d'une certaine indétermination mathématique dans le problème tel qu'il se pose actuellement. On ne peut évidemment attribuer de signification physique définitive à ces petits termes de couplage.

M[lle] WANG, dans une dissertation (1942) non publiée a donné une fonction potentielle pour les mouvements gauches de la molécule de benzène léger et de ses isomères deutérés mentionnés plus haut. Les termes d'interaction ont paru fort élevés. L'influence de l'anharmonocité sur les fréquences gauches, assez basses, se fait sans doute sentir et peut troubler le calcul.

M[lle] FRAIPONT, dans une dissertation manuscrite (1943) a étudié le spectre de vibration de la chaîne double de la molécule de naphtalène $C_{10}H_8$.

M[lles] JACQMAIN (1944) et VAN DER JEUCHT (1945) ont recherché une fonction potentielle pour les mouvements plans des molécules $Br_2C_2H_2$ et de leurs divers isomères cis, trans, asym, légers et deutérés. La fréquence de *torsion* des molécules asymétriques $Br_2C_2H_2$ et $Br_2C_2D_2$ a été pour la première fois identifiée avec certitude dans les résultats de M. de HEMPTINNE et ses collaborateurs. On a

$Br_2C_2H_2$	668 cm^{-1}
Br_2C_2HD	545 cm^{-1}
$Br_2C_2D_2$	478 cm^{-1}

M. van HAMME (1944) a recherché une fonction potentielle pour 8 isomères légers et deutérés du bromure de vinyle $BrHC_2H_2$.

Mentionnons encore la série des travaux sur différentes fonctions potentielles publiées par M. DOEHARD, au laboratoire du P[r] de HEMPTINNE, dans les *Bulletins de l'Académie royale de Belgique* en 1944.

III. Calcul de l'équation déterminant les fréquences des modes propres de vibration d'une molécule.

Dans le cas de systèmes compliqués, la recherche de l'équation déterminante peut devenir pénible. La fonction potentielle est simplement donnée en fonction des déformations du système (coordonnées internes, en nombre $3n$-6, en général, pour n particules). L'usage de ces coordonnées, naturelles au point de vue physique, est incommode, car elles introduisent des doubles produits dans l'énergie cinétique. D'autre part, les coordonnées cartésiennes compliquent la fonction potentielle et surtout introduisent dans le déterminant séculaire les racines nulles correspondant aux translations et rotations d'ensemble du système.

E. B. WILSON (*Jour. Chem. Phys.*, **7**, p. 1047, nov.

1939) dans un mémoire qui ne nous a été connu qu'après la guerre a donné une méthode que M. Van Hamme, dans le travail cité plus haut, a utilisée indépendamment, tout en y arrivant par un chemin différent. En voici une démonstration plus simple.

Soient Q_α les coordonnées de LAGRANGE (internes) et q_i les coordonnées cartésiennes, n le nombre de points. Les indices grecs vont de 1 à $3n$-6, l'indice i de 1 à $3n$. La géométrie du système donne les relations

$$Q_\alpha = \sum^{i} \rho_{i\alpha} \cdot q_i.$$

On a l'hamiltonien (les points sur les lettres correspondent à la dérivation par rapport au temps)

$$H = T(\dot{q}) + U(Q).$$

Appelant p_i le moment de LAGRANGE conjugué à la coordonnée q_i et m_i la masse correspondante, on a

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial U}{\partial q_i} = -\sum^{\beta} \frac{\partial U}{\partial Q_\beta} \cdot \frac{\partial Q_\beta}{\partial q_i} = -\sum^{\beta} \frac{\partial U}{\partial Q_\beta} \cdot \rho_{i\beta}$$

$$\ddot{q}_i = \frac{\dot{p}_i}{m_i}$$

d'où

$$\ddot{Q}_\alpha = \sum^{i} \rho_{i\alpha} \ddot{q}_i = -\sum^{i} \frac{\rho_{i\alpha}}{m_i} \sum^{\beta} \frac{\partial U}{\partial Q_\beta} \rho_{i\beta} = -\sum^{\beta} \frac{\partial U}{\partial Q_\beta} \cdot R_{\alpha\beta}$$

où l'on a posé les grandeurs auxiliaires utiles, $R_{\alpha\beta}$ identiques à celles définies par l'équation de WILSON

$$R_{\alpha\beta} = \sum^{i} \frac{\rho_{i\alpha}\rho_{i\beta}}{m_i}.$$

Les équations du mouvement en $\ddot{Q}$ donnent une équation déterminante où les fréquences inconnues ne figurent que sur la diagonale, ce qui est dû à l'usage de coordonnées cartésiennes, mais le degré de l'équation n'est que $3n$-6 au lieu de $3n$.

Le développement sous forme d'équation algébrique en puissances du carré de la fréquence est bien connu.

CONSIDÉRATIONS SUR LES CONSTANTES DE FORCE D'INTERACTION DES MOLÉCULES TRIATOMIQUES LINÉAIRES

Par J. DUCHESNE, Liége

Une étude systématique récente des constantes de force déterminant les vibrations fondamentales des molécules polyatomiques a montré que les termes d'interaction apparaissant dans la fonction potentielle quadratique la plus générale jouent en fait un rôle considérable (1). Comme ces couplages traduisent les interactions entre les liaisons chimiques elles-mêmes lorsque la molécule est déformée par rapport à sa position d'équilibre, le moment est venu d'en analyser la signification physique. Dans ce rapport préliminaire, nous nous limitons à l'étude des couplages longueur-longueur, du type $f_{12}\Delta r_1 . \Delta r_2$, apparaissant entre liens adjacents. En raison de l'excès du nombre des paramètres à déterminer par rapport au nombre de fréquences fondamentales dont on dispose généralement, le problème de la détermination de l'ensemble des couplages n'est pas une tâche aisée. C'est pourquoi nous restreignons une première analyse à l'examen des molécules triatomiques linéaires où apparaît le seul couplage f_{12}. Nous ne chercherons pas en général à obtenir des valeurs absolues très précises, car notre attention se portera essentiellement sur le signe du couplage.

Considérons d'abord le cas des molécules symétriques. En adoptant la fonction potentielle la plus générale caractérisant les mouvements longitudinaux, à savoir :

$$2V = f_1(\overline{\Delta r_1^2} + \overline{\Delta r_2^2}) + 2f_{12}\Delta r_1 \cdot \Delta r_2,$$

nous disposons de deux fréquences pour déterminer deux constantes de force. Dans ce cas, les données expérimentales permettent de déterminer très exactement la valeur du couplage. Pour les molécules les mieux connues, CO_2, CS_2, N_3^-, nous obtenons les résultats ci-après où chaque constante est exprimée en unités 10^5 dynes/cm.

Dans le cas des molécules non-symétriques, du type *xyz*, en nous limitant également aux fréquences parallèles, on dispose de deux fréquences expérimentales pour déterminer trois constantes.

	Fréquences cm⁻¹	f_1	f_{12}
CO_2	1337 2349	15,4	1,3
CS_2	655,5 1523	7,5	0,6
N_3^-	1348 2080	13,4	1,5

En adoptant la fonction potentielle ci-après :

$$2V = f_1\overline{\Delta r_1^2} + f_2\overline{\Delta r_2^2} + 2f_{12}\Delta r_1\Delta r_2$$

et en l'appliquant aux molécules OCS, N_3H, N_2O, HCN, ClCN, nous obtenons les résultats résumés au tableau suivant :

	Fréquences cm⁻¹	Valeurs limites de f_{12}	f_1	f_2
OCS	859,2 2050,5	$-1,1 < f_{12} < 25,8$	7,2	15,2
N_3H	1269,0 2140,3	$0,344 < f_{12} < 16,6$	10,0	16,7
N_2O	1285,4 2224,1	$0,320 < f_{12} < 19,3$	16,7	12,01
HCN	2089,0 3312,9	$-0,305$	5,70	18,065
	1999,5 (2) 3450,0	$-0,30$	6,25	16,4
ClCN	729 2201	0,36	4,31	17.75
$Cl^{37}CN$	723 (3)			

En raison de l'excès de constantes à déterminer par rapport aux données expérimentales, nous avons calculé les valeurs limites de f_{12}, qui donnent des solutions réelles pour f_1 et f_2. La connaissance de certaines fréquences isotopiques des composés DCN et $Cl^{37}CN$, nous a permis dans ces cas de calculer exactement les constantes de force. Dans le cas de HCN, nous notons que l'usage des fréquences observées ou bien des fréquences harmoniques calcu ées

par Wu[2] conduit pratiquement à la même valeur de f_{12}.

On sait d'autre part que la molécule N_3H est constituée d'un groupe triazoté linéaire asymétrique (4). Les fréquences adoptées caractérisent les vibrations longitudinales de ce groupe, dont on a pu montrer qu'elles sont pratiquement indépendantes de l'atome attaché (H, CH_3, etc.). Les deux tableaux précédents offrent des aspects frappants qui méritent d'être examinés.

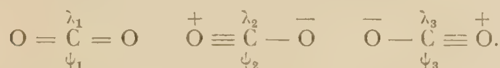
1° La grandeur de f_{12} n'est pas du tout négligeable vis-à-vis des forces principales de valence et s'élève à environ 10 %.

2° Le signe de f_{12} est toujours positif, sauf pour HCN.

Concernant OCS, pour obtenir des forces de valence voisines de celles caractérisant CO_2 et CS_2, il faut f_{12} nettement positif, environ égal à 0.9.

Comme le calcul explicite du couplage en termes de mécanique quantique est très difficile dans les cas considérés, nous suivrons une méthode plus intuitive pour l'interpréter. Nous nous limiterons en outre à la considération de f_{12} dans sa dépendance de l'effet de résonance entre structures canoniques représentant l'état normal des différentes molécules. Pour ce qui concerne les autres effets, par exemple la dépendance de f_{12} vis-à-vis de l'interaction des atomes non liés, nous les examinerons dans un article séparé.

Considérons les structures canoniques admises pour représenter l'état normal de CO_2, soit



Appelons ψ_1, ψ_2, ψ_3, les fonctions d'onde caractérisant chacune de ces structures.

D'après la théorie, la fonction plus générale

$$\psi_e = \lambda_1 \ _1 + \lambda_2\psi_2 + \lambda_3\psi_3'$$

est la meilleure approximation pour représenter l'état normal du système en cause. Les λ_i déterminent la probabilité de chaque structure.

Si nous augmentons l'une des distances CO, disons celle de gauche, la structure ψ_3, dans laquelle cette liaison est simple, est énergétiquement favorisée par rapport à ψ_2 dans laquelle la liaison correspondante est triple.

λ_3 sera donc supérieur à λ_2 et par conséquent la liaison CO adjacente, à droite, tendra vers une liaison triple, c'est-à-dire subira une diminution de longueur. Il est à noter que ce genre d'argument a déjà été utilisé ailleurs (1,5).

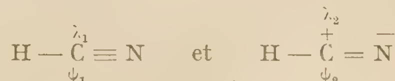
Prenons un autre exemple, disons celui de ClCN. Considérons les structures canoniques



Quand Cl est écarté de sa position d'équilibre en sorte que la liaison C — Cl augmente, λ_2 devient moins important, C — N tend vers une triple liaison, c'est-à-dire diminue.

Le même raisonnement s'applique à toutes les autres molécules donnant $f_{12} > 0$. Dans ces cas, on peut donc écrire la relation $\Delta r_1 \Delta r_2 < 0$, où r_1 et r_2 correspondent aux positions d'équilibre des deux liaisons.

Il nous reste à examiner le seul cas présentant un couplage négatif. Écrivons les structures canonique scapables de représenter l'état normal, à savoir



Nous en déduisons

$$\psi_e = \lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2.$$

Pour expliquer le signe négatif du couplage il faudrait $\Delta r_1 \Delta r_2 > 0$, comme nous le verrons plus loin.

Toutefois, il est difficile d'appliquer ici le même genre d'argument que pour les autres molécules, dans lesquelles il y a des changements du type de liaison selon la structure considérée. Dans HCN, la liaison H-C est toujours simple dans chaque structure, en sorte que la résonance ne peut avoir qu'un effet secondaire sur la longueur de la liaison C-H, tandis qu'elle a un effet de premier ordre pour les autres molécules.

On peut néanmoins interpréter le signe du couplage de HCN en disant que cette molécule contient deux moments dipolaires dirigés de gauche à droite donnant une charge positive sur l'atome d'hydrogène et une charge négative sur l'atome d'azote.

Il en résulte une attraction entre ces atomes conduisant également, à $\Delta r_1 \Delta r_2 > 0$, c'est-à-dire $f_{12} < 0$. L'explication de cet effet sera développée en détail ailleurs.

Il est maintenant facile de montrer que $\Delta r_1 . \Delta r_2 < 0$ correspond à $f_{12} > 0$, tandis que $\Delta r_1 \Delta r_2 > 0$ correspond à $f_{12} < 0$.

Écrivons de nouveau l'équation

$$2V = f_1(\overline{\Delta r_1^2} + \overline{\Delta r_2^2}) + 2f_{12}\Delta r_1 \Delta r_2.$$

Supposons que Δr_1 a une valeur petite et bien définie.

Dans la nouvelle configuration d'équilibre, on doit avoir

$$\frac{\partial V}{\partial \Delta r_2} = 0,$$

d'où on tire

$$\Delta r_2 = \frac{f_{12}}{f_1} \Delta r_1.$$

On en déduit immédiatement que pour $\frac{\Delta r_2}{\Delta r_1} = \mp$, f_{12} est positif ou négatif, en parfait accord avec nos observations.

Nous constatons que la théorie de la résonance permet d'interpréter très simplement les faits. Il reste cependant à comprendre le rôle joué par l'hybridation et par l'interaction entre atomes non liés dans la détermination de f_{12} et à étendre cette analyse à d'autres types de couplage. C'est ce que nous nous proposons d'entreprendre dans un prochain article.

Le 22 juillet 1947

C. A. Coulson.
King's College, Londres.
J. Duchesne.
Faculté des Sciences, Liége.
C. Manneback.
Faculté des Sciences, Louvain.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Duchesne. — *Mém. Soc. Roy. Sc. Liège*, t. I, **429**, 1943.
(2) Ta-Yu Wu. — Vibrational spectra and structure of polyatomic molecules, Michigan, 1946.
(3) J. Wagner. — *Zeits. f. Phys Chem.* (B), **48**, 309, 1941.
(4) E. H. Eyster. — *J. Chem. Phys.* **8**, 135, 1940.
E. H. Eyster et R. H. Gillette. — *J. Chem. Phys.* **8**, 369, 1940.
(5) A. M. Thorndike, A. J. Wells et E. B. Wilson. — *J. Chem. Phys.*, **15**, 157, 1947.

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA LOI D'ACTION DE MASSE

Par I. PRIGOGINE (Université de Bruxelles)

RÉSUMÉ

L'auteur donne une vue d'ensemble de ses recherches effectuées pour étudier, grâce à la spectroscopie infrarouge, la validité de la loi d'action de masse dans des solutions organiques d'alcool. La loi d'action de masse, notamment, sous la forme qui lui a été donnée par MECKE et KEMPTER, permet d'interpréter de manière assez satisfaisante l'ensemble des résultats spectroscopiques. L'étude des solutions ternaires conduit à quelques résultats particulièrement simples qui sont indiqués.

Le spectroscope adapté aux mesures dans l'infrarouge proche, et utilisé au cours des recherches dont nous allons présenter un bref résumé, est celui de J. ERRERA et H. S. SACK et a été déjà décrit ailleurs (1).

Les recherches effectuées avaient pour but de préciser les réponses aux deux questions suivantes :

1° La liaison hydrogène est-elle due à des interactions électrostatiques ordinaires ou fait-elle intervenir en outre des effets spécifiquement quantiques tels que l'énergie de résonance ?

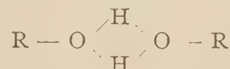
2° L'association provoquée par la liaison hydrogène peut-elle être décrite quantitativement par la loi d'action de masse ?

En ce qui concerne le premier problème, signalons seulement l'égalité des énergies d'association de l'alcool ordinaire et de l'alcool lourd (OD au lieu de OH) avec différents solvants actifs (acétone, pyridine...). Ces énergies ont été évaluées de manière approchée à partir des déplacements de fréquence de la vibration de valence OH (2). C'est là un argument sérieux pour la nature électrostatique de la liaison hydrogène car s'il s'agissait d'un effet provoqué par un battement du proton entre deux positions d'équilibre, cet effet serait très sérieusement diminué (à peu près dans le rapport 10 à 1) par le remplacement du proton par le deutéron.

Des conclusions similaires ont été obtenues par d'autres voix par ROBERTSON (3) et KETELAAR (4) de sorte qu'on peut conclure à la nature électrostatique de la liaison hydrogène, au moins dans les cas simples (alcool, eau...).

Passons à l'étude de la loi d'action de masse. Nos recherches expérimentales ont porté sur des systèmes binaires et ternaires (5). Vers la même époque l'école de Mecke a effectuée des recherches similaires mais seulement sur des systèmes binaires (6). Aussi nous ne nous arrêterons que sur certains aspects particulièrement importants relatifs aux systèmes binaires, et développerons davantage les résultats obtenus avec les systèmes ternaires.

En solution diluée d'alcool éthylique dans CCl_4 (jusqu'à environ 0,1 mole/litre à 25° C et pression ordinaire) il se forme de manière prépondérante des bimolécules symétriques de la forme



La loi d'action des masses relative à la réaction d'association



$$A_1 + A_1 \rightleftarrows A_2 \qquad (1)$$

est vérifiée pour ces solutions diluées (jusqu'à ~ 0,1 mole/litre) et la valeur de la constante d'association est

$$K = 0{,}24 \pm 0{,}01 \text{ (moles/litre)} \qquad (1a)$$

En solution plus concentrée la loi d'action des masses relative à (1) ne se vérifie plus. Il se forme alors des complexes polymoléculaires dont la forme géométrique ne peut pas être précisée seulement à l'aide de mesures spectroscopiques. En particulier, nous ne savons pas encore si les complexes polymoléculaires forment des espèces de chaînes linéaires ou des agglomérats s'étendant dans les trois directions de l'espace. De toute manière, la mesure du moment électrique montre que ces complexes doivent être, du moins en partie, polaires. Il existe donc deux modes d'association conduisant l'un à la formation de bimolécules symétriques et l'autre à la formation de complexes à moment électrique total différent de zéro (*).

(*) cf. la remarque de MAGAT à ce congrès.

En solution concentrée nous avons à tenir compte des équilibres



(2) $$A_1 + A_{i-1} \rightleftarrows A_i$$

correspondant à la formation d'un complexe formé de i molécules à partir d'un complexe $i-1$ et d'une monomolécule. En faisant l'hypothèse que les constantes d'équilibre de ces différentes réactions (2) sont



Fig. 1.

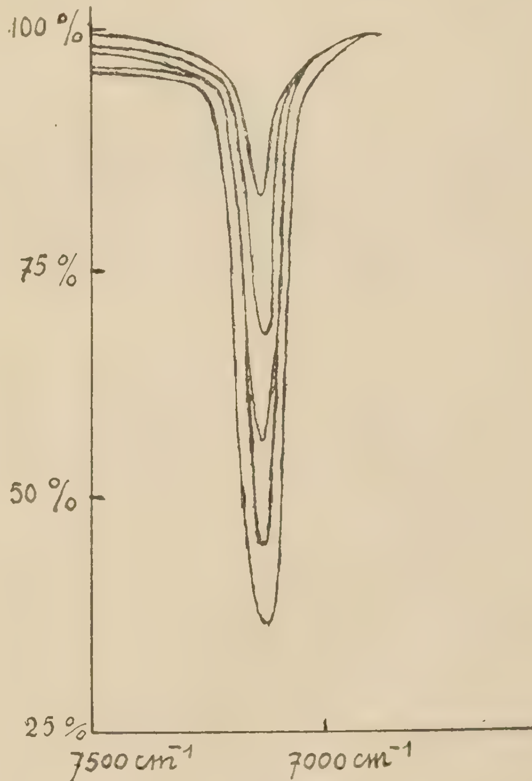


Fig. 2.

Courbes de transmission de solutions ternaires contenant x % alcool éthyl., 5 % benzène (fig. 1) ou pyridine (fig. 2), (95-x) % CCl_4 avec x = 0,03 ; 0,06 ; 0,09 ; 0,12 ; 0,15.

toutes égales, on arrive à la formule de Mecke et Kempter ([6]).

(3) $$\frac{C_{A_1}}{1-\sqrt{\frac{C_{A_1}}{C'_A}}} = \frac{1}{K}$$

où C_{A_1} est la concentration des monomolécules d'alcool déterminée spectroscopiquement à partir de l'intensité de la bande monomoléculaire OH. Cette formule s'est trouvée vérifiée de manière très satisfaisante dans de nombreux cas (56). Toutefois des écarts systématiques apparaissent pour les faibles ($<$ 0,1 moles/litre) et les très fortes concentrations (plusieurs moles par litre).

Avant de discuter les raisons probables de ces écarts, voyons d'abord la signification physique de l'égalité des constantes d'association des réactions (2). On comprend aisément qu'à cause de la décroissance très rapide des actions intermoléculaires, l'énergie mise en jeu lors de l'association d'une monomolécule avec un complexe devienne indépendante du nombre de molécules formant ce complexe dès que ce nombre dépasse 3 ou 4. Des calculs quantitatifs confirment cette prédiction ([7]).

Nous avons, d'autre part, déterminé par l'étude de l'intensité à différentes températures la chaleur de réaction correspondant aux réactions (2) et calculé ensuite, à partir de la valeur de la constante d'équilibre et de la chaleur de réaction, la variation d'entropie correspondante. On trouve ([8,9])

(4) $$\Delta S = -10 \text{ cal/mole et degré.}$$

Cette valeur est approximativement égale à l'entropie

de rotation des molécules d'alcool, calculée par la mécanique statistique. Ceci semble indiquer que l'effet entropique qui accompagne les réactions (2) est dû à la perte de la libre rotation de la monomolécule d'alcool. Ici encore cet effet est, en première approximation, indépendant du complexe auquel s'associe la monomolécule.

Les effets énergétique et entropique accompagnant les réactions (2) étant donc indépendants du nombre de molécules formant le complexe auquel s'associe a monomolécule, du moment que ce nombre est suffisamment grand, on comprend immédiatement la signification de l'égalité des constantes d'association des réactions (2) et donc de la formule de MECKE-KEMPTER (3).

En ce qui concerne les écarts qui se présentent aux faibles concentrations, il faut observer que la formule de MECKE-KEMPTER ne tient pas compte des deux modes d'association dont nous avons parlé plus haut. L'existence de ces deux modes doit provoquer des différences entre les premières constantes d'association surtout. Ces différences sont particulièrement sensibles pour les solutions diluées où n'existent pas encore des complexes formés d'un grand nombre de molécules.

En ce qui concerne les solutions très concentrées, les causes des écarts ne sont pas encore clairement établies.

De toute manière, l'intérêt de la formule de Mecke-Kempter réside dans ce qu'elle nous permet de tenir compte, de manière approchée, de la présence en solution de complexes comprenant un nombre quelconque de molécules et ce *sans introduire plus d'une constante d'équilibre.*

Passons maintenant à l'étude des systèmes ternaires qui nous ont permis de vérifier de manière particulièrement frappante la validité de la loi d'action des masses.

Considérons un système formé par l'alcool, un solvant inerte (par ex. CCl_4) et un solvant « actif » (par ex. acétone) susceptible de former des complexes avec l'alcool.

Considérons d'abord des solutions très diluées en alcool (quelques centièmes de volume %) et prenons un grand excès de solvant actif. De cette manière les molécules d'alcool se trouvent soit à l'état de monomolécules d'alcool, soit à l'état de complexes avec le solvant actif tandis que le nombre de complexes d'alcool sera négligeable. Nous avons considéré les solutions ternaires suivantes :

En volume %					
% alcool éthylique......	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15
% solvant actif.........	5	5	5	5	5
% tétrachlor. carb.	94,97	94,94	94,91	94,88	94,85

Les figures 1 et 2 montrent, à titre d'exemple, les résultats ainsi obtenus pour la bande monomoléculaire OH (premier harmonique) en prenant comme solvant actifs respectivement le benzène et la pyridine. On voit nettement qu'à concentration totale égale en alcool, la bande monomoléculaire est moins intense dans le cas de la pyridine que dans le cas du benzène.

A partir des courbes de transmission, nous avons déterminé par la méthode classique, les concentrations en monomolécules d'alcool. Les résultats ainsi obtenus portés en fonction de la concentration totale en alcool sont reproduits par les figures 3 et 4. On voit, à partir de ces figures, de manière nette que :

1° La concentration en monomolécules d'alcool dans les diverses solutions ternaires envisagées est toujours plus *faible* que celle correspondante à la même concentration totale d'alcool dans le tétrachlorure de carbone, ce qui correspond bien à la définition des solvants actifs.

2° La concentration des monomolécules croît, du moins dans l'intervalle des concentrations envisagées, linéairement avec la concentration *totale* en alcool. Ce dernier fait ne peut s'interpréter qu'en admettant la validité de la loi d'action des masses. En effet, dans ce cas la réaction : solvant actif S + monomolécule d'alcool A $\rightleftarrows$ complexe (SA) nous donne

$$\frac{C_{SA}}{C_A C_S} = K_{II} \tag{5}$$

où C_s est la concentration en molécules de solvant actif non associées or,

$$C_{SA} + C_A = C_A^t$$
$$C_{SA} + C_S = C_S^t$$

d'où

$$C_A = \frac{C_A^t}{1 + K_{II}(C_S^t - C_{SA})} \tag{6}$$

Mais dans les conditions des expériences

$$C_S^t \gg C_{SA}$$

de sorte que (6) se réduit à

$$C_A = \frac{C_A^t}{1 + K_{II}C_S^t}. \tag{7}$$

Cette relation nous conduit, en conformité avec l'expérience, à une relation linéaire entre la concentration en monomolécules d'alcool C_A et la concentration totale en alcool C_A^t.

A partir de ces résultats expérimentaux, il est facile de calculer la constante d'association K_{II} (à 20° C).

Tableau I

	Constantes d'association (moles/litre)	Énergies libres (cal./moles)
Alcool. Alcool	4	810
id. Nitrobenzène	0,11	60
id. Benzaldéhyde	1,76	330
id. Pyridine	2,70	580
id. Pipéridine	4,6	880
id. Acétone	2,9	620
id. Éther dipropylique	8,18	100
id. Acétate d'éthyle	2	410

vant actif — alcool, mais encore de complexes d'alcool-alcool. Il est facile d'étendre à ce cas la relation de Mecke-Kempter (3). On obtient

$$\frac{C_{A_1}}{1-\sqrt{\dfrac{C_{A_1}(1/K_{II}+C_{A_1})}{C_A^t(1/K_{II}+C_{A_1})-C_{A_1}C_S^t}}}=\frac{1}{K} \qquad (8)$$

Cette relation nous donne la concentration C_{AI} des monomolécules d'alcool en fonction des concentrations totales d'alcool et de solvant actif.

La formule (8) est susceptible d'une vérification très directe. En effet, les deux constantes d'équilibre qui y figurent peuvent être déterminées séparément. La constante K par des mesures sur le système *binaire* alcool — CCl_4 et la constante K_{II} relative à l'association alcool-solvant actif à partir de solutions extrêmement diluées en alcool, comme il a été expliqué plus haut.

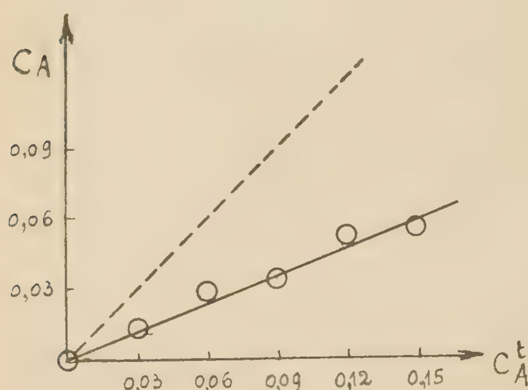


Fig. 3.

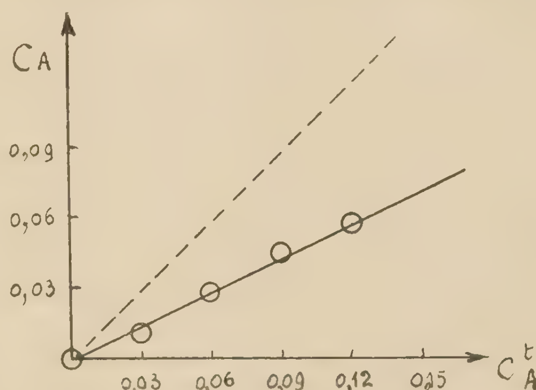


Fig. 4.

Concentration des monomolécules d'alcool dans les mélanges alcool éthyl.-CCl_4-acétone (fig. 3) ou acétate d'éthyle (fig. 4).

A partir des valeurs de K nous pouvons calculer es constantes thermodynamiques caractéristiques des réactions d'association (1). Ainsi, la constante d'équilibre K nous permet de calculer directement l'énergie libre correspondant à la réaction d'association. Le nombre de constantes d'association ainsi déterminé est encore trop faible pour qu'on puisse tirer des conclusions générales.

De toute manière, cette méthode de caractériser l'interaction alcool-solvant actif paraît davantage susceptible d'interprétation quantitative que la méthode de Gordy [10] qui mesure simplement le déplacement de fréquence de la vibration de valence OH (ou OD). En effet, à cause de la variation du coefficient d'anharmonicité, le déplacement de fréquence n'est pas simplement proportionnel à l'interaction énergétique entre OH et le solvant actif [11].

Considérons enfin les mêmes systèmes ternaires, mais cette fois concentrés en alcool. Nous aurons à tenir compte ici non seulement de complexes sol-

Si nous déterminons donc spectroscopiquement la concentration en monomolécules d'alcool et que nous remplaçons dans le membre de gauche de (8) K_{II} par sa valeur tirée du tableau I, nous devons retrouver la valeur de K déterminée à partir des solutions binaires d'alcool dans CCl_4, à savoir

$$\frac{1}{K} = 4{,}1 \text{ (moles/litre)} = 1{,}10 \text{ (volume \%)}$$

Les valeurs relatives aux systèmes alcool-CCl_4-pyridine et alcool-CCl_4-acétone [12] se trouvent renseignées dans les tableaux II et III.

L'accord est donc bon. Cette vérification peut être considérée comme en quelque manière « absolue » car elle n'introduit plus de constantes nouvelles.

Ainsi, la spectroscopie infra-rouge s'est révélée la

méthode la plus puissante découverte jusqu'ici pour étudier la validité de la loi d'action de masse pour les phénomènes d'association provoqués par la liaison hydrogène.

TABLEAU II

Système ternaire pyridine-C^2H^5/OH-CCl^4

C_A^t (alcool) (vol. %)	C_S^t (pyridine)	C_{CCl_4}	C_{A_1}	1/K à partir de (8) en vol. %
1	14	85	0,17	1,4
3	12	85	0,5	1,4
5	10	85	0,6	1,2
7	8	85	0,9	1,5

TABLEAU III

Système ternaire acétone-C^2H^5/OH-CCl^4

C_A^t (alcool) (vol. %)	C_S^t (acétone)	C_{CCl_4}	C_{A_1}	1/K à partir de (8) en vol. %
2	8	90	0,4	1,2
4	6	90	0,6	1,1
6	4	90	0,8	1,3
8	2	90	0,9	1,5

On peut s'attendre à ce que des progrès pourront encore être réalisés par une comparaison systématique des résultats spectroscopiques et des résultats obtenus par des méthodes thermodynamiques (p.ex. tension de vapeur).

Université Libre de Bruxelles.
Faculté des Sciences.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. ERRERA et H. SACK. — *Tr. Far. Soc.*, **34**, 728 (1938).
(2) I. PRIGOGINE. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **52**, 1 (1943).
(3) ROBERTSON. — *Proc. Roy. Soc.* A **170**, 222, 241 (1939).
(4) J. A. A. KETELAAR. — *Rec. Tr. Chim.*, Pays-Bas, **60**, 523 (1941).
(5) I. PRIGOGINE. — *Ac. Roy. Belg.* (Cl. Sc.), Mémoires, in-8°, t. XX, fasc. 2 (1943).
(6) Principaux travaux de l'école de Mecke sur l'étude spectroscopique de la loi d'action des masses.
MECKE et KEMPTER. — *Naturw.*, **27**, 583 (1939).
MECKE et KREUZER. — *Zch. phys. Chem.*, B **49**, 303 (1941).
E. G. HOFFMANN. — *Zch. phys. Chem.*, B. **53**, 179 (1943).
(7) K. L. WOLF, H. DUNKEN et K. MERKEL. — *Zch. phys. Chem.*, B. **46**, 287 (1940).
(8) I. PRIGOGINE. — *Bull. Soc. Chim. Belg.* **50**, 153 (1941).
(9) Cf. I. PRIGOGINE et R. DEFAY. — *Thermodynamique Chimique*, t. II, éd. Desoer, Liège (1946).
(10) GORDY. — *J. Chem. Phys.* **7**, 93 (1939) et d'autres articles (*ibid.*) du même auteur 1940 et 1941.
(11) DAVIES. — *Tr. Far. Soc.*, **36**, 333 (1940).
(12) J. ERRERA, H. SACK et GASPART. — *J. Chem. Phys.* **8**, 63 (1940).

NOTE SUR L'ÉTUDE DES FORCES INTRA ET INTERMOLÉCULAIRES PAR LA PERTURBATION DES FRÉQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN

Par M. René FREYMANN, Faculté des Sciences, Rennes.

RÉSUMÉ

L'auteur résume brièvement les divers points exposés dans publication antérieure sur ce sujet.

I. — Les diverses méthodes d'étude de la structure moléculaire par les spectres infrarouges et Raman.

1° *Méthode empirique.* — On recherche des bandes caractéristiques des divers groupements contenus dans la molécule. Ex. : CH, OH, NH, ClH, etc.

2° *Méthode des vibrations.* — On imagine des modèles mécaniques de molécules et on étudie les divers modes possibles de vibration.

3° *Méthode de la structure rotationnelle.* — On étudie les spectres de rotation pure ou de vibration-rotation. Pour les molécules simples, les renseignements obtenus complètent ceux fournis par la méthode des vibrations.

4° *Méthode des comparaisons.* — Pour les molécules de structure compliquée, les méthodes précédentes sont difficiles à mettre en œuvre. On se contenté de comparer le spectre de la molécule complexe à des modèles de vibrations de molécules simples.

5° *Méthode des perturbations.* — Comme l'a souligné M. Cabannes, les méthodes précédentes « mettent en évidence la symétrie de la molécule au repos sans qu'on ait à bâtir aucune hypothèse sur la nature des forces de liaison ». Or c'est justement l'étude de ces forces de liaison que se propose d'étudier la « méthode des perturbations ». En voici le principe : on détermine les variations de position et d'intensité des fréquences de vibration sous diverses influences intra ou intermoléculaires. On en déduit des renseignements sur la nature, la grandeur, l'influence mutuelle, ...des forces intra et intermoléculaires. Ces perturbations sont : soit intra, soit intermoléculaires.

II. — Nature des forces intra et intermoléculaires.

A) Forces de valence .... { Coulomb. / Échange.

B) Forces de Van der Waals intramoléculaires .... { Dispersion. / Électrostatique. / Induction. / Dispersion.

C) Forces de Van der Waals intermoléculaires .... { Dispersion. / Électrostatique. / Induction. / Dispersion.

D) Forces dues à la liaison hydrogène .... { Électrostatique / ou Échange (?)

III. — Données expérimentales sur la perturbation des oscillateurs CH, OH, NH, ClH.

1° *Différence entre les données fournies par la fréquence fondamentale et les fréquences harmoniques.* — Il semble que l'étude des fréquences ν, 2ν, 3ν, 4ν,... (fondamentale et harmoniques) ne fournit pas des résultats identiques. C'est ainsi que l'éther $(C_2H_5)^2O$ ou l'aldéhyde benzoïque C_6H_5CHO montrent 2 fréquences $3\nu(CH)$ et $3\nu(CH \leftarrow O)$ par exemple. Or ce dédoublement ne semble pas exister pour ν et 2ν.

Il en serait de même pour $3\nu(ClH)$ de ClH liquéfié qui est double (associations moléculaires) alors que ν et 2ν seraient simples.

2° *Quels sont les divers types de perturbation observés pour CH, OH, NH, ClH.*

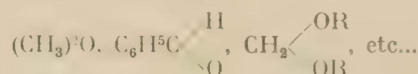
3° *Perturbations de l'oscillateur CH.*

A) Doubles liaisons.

B) Vapeur-liquide.

C) Groupements polaires.

D) Liaison hydrogène :



montrent 2 bandes CH : 3ν(CH) et 3ν(CH ← O) par exemple. Ceci est dû à la perturbation de CH par les « valences supplémentaires » de l'oxygène.

Dans le mélange $(C_2H_5)^2O$ + SO_4H_2 à 50 % la bande 3ν(CH ← O) disparaît.

4° *Perturbations de l'oscillateur OH.*

A) Doubles liaisons.

B) Vapeur-Liquide.

C) Groupements polaires.

D) Liaison hydrogène :

b) Mélanges $NO_3H + H_2O$. Il y a « désassociation puis dissociation électrolytique.

c) L'hypothèse de la liaison hydrogène permet de coordonner un grand nombre de phénomènes en apparence distincts.

5° *Perturbations de l'oscillateur NH.*

A) Doubles liaisons.

B) Vapeur-Liquide.

C) Groupements polaires.

D) Liaison hydrogène.

	CH	OH	NH	ClH
A) Perturbations dues à la présence de doubles ou triples liaisons.	Hexane et benzène	Alcool butylique et alcool allylique	$C_4H_9NH_2$ et $C_6H_5NH_2$	
B) Perturbations observées lors du passage vapeur-liquide.	$CHCl_3$ Liquide et vapeur	Courbe de Naherniac	Amines (liq.-vap.)	Déplacement de 3ν(ClH)
C) Perturbations dues à l'effet de groupements polaires.	C_6H_6 { $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5NO_2$ }	Ortho et parachlorophénol	$C_6H_4 \langle {NH_2 \atop NH_2}$; $C_6H_4 \langle {NH_2 \atop NO_2}$	
D) Perturbations dues à la liaison hydrogène.	$C_6H_5C \langle {H \atop O}$	Alcool : (basse temp.-haute temp.)	Amides ou NH_3	Dédoublement de 3ν(ClH)

a) L'étude des mélanges orthochlorophénol + A permet d'étudier le « pouvoir associant » de A vis-à-vis du groupement OH.

Ex :		
	CCl_4	85
	$C_6H_5NO_2$	34
	$C_6H_4 \langle {OC \atop COOCH_3}$	44
	$C_6H_4 \langle {CH \atop CHO}$	18
	CH_3COOH	6
	Cétones	2

6° *Perturbation de l'oscillateur ClH.*

B) Vapeur-liquide.

D) Liaison hydrogène.

Pour un exposé détaillé de cette question voir R. Freymann, *Spectre infrarouge et structure moléculaire,* 1 volume, Gauthier-Villars, 1947, Paris.

RÉSULTATS OBTENUS AU LABORATOIRE DES RECHERCHES PHYSIQUES A LA SORBONNE ENTRE 1940 ET 1946 PAR « L'ÉQUIPE DE L'INFRAROUGE »

LES TECHNIQUES INFRAROUGES. INTERPRÉTATION DES SPECTRES DE VIBRATION : SYMÉTRIE DES MOLÉCULES (CAS DES OXALATES ET DES TARTRATES), MÉTHODE COMPARATIVE ET MÉTHODE DES PERTURBATIONS.

par JEAN LECOMTE (Sorbonne, Paris) (*)

Entre les mois d'octobre 1940 et de juillet 1946, les travaux poursuivis au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne par l'auteur et ses collaborateurs ont donné lieu à la publication de plus de 75 mémoires — les uns comportent seulement quelques pages, les autres atteignant plusieurs dizaines de pages. Les principales directions de recherches sont les suivantes ;

1º Détermination des indices de réfraction ;

2º Étude des spectres d'absorption infrarouges de liquides ou de solides en vue de leur utilisation dans des buts analytiques ;

3º Mise au point et développement de la méthode des poudres ;

4º Développement des méthodes pour l'interprétation des spectres infrarouges.

Le premier point se trouve traité dans les communications de Mme J. RAMADIER et de Mme J. VINCENT (**).

La deuxième partie comprend, en particulier, les communications de M. P. L. CLÉMENT et du Dr H. LENORMANT (***). Nous indiquerons néanmoins très rapidement les conditions requises pour obtenir des spectres interprétables, d'une part, ainsi qu'une vue d'ensemble sur les sujets étudiés, d'autre part.

La région spectrale s'étendant entre le visible et environ 25 μ a été divisée en un certain nombre de parties, chacune d'elles correspondant à l'utilisation d'un spectromètre enregistreur, une dizaine en tout. Cette multiplication des spectromètres se présente comme nécessaire, car, *pour enregistrer des spectres corrects, il faut absolument travailler avec une dispersion d'autant plus grande que l'on se trouve plus près du visible.* Dans les courtes longueurs d'onde de l'infrarouge, on doit ainsi recourir à des spectromètres à réseau (soit de Rowland, soit du type echelette), et au delà de 3,5 μ environ commence la zone d'utilisation des spectromètres à primes (fluorine, sel gemme, sylvine, bromure de potassium). Pour la région de 25 à 100 μ, on recourt à un réseau à fils métalliques ou à la méthode des rayons restants. *De cette manière, la précision des déterminations, dans tout l'infrarouge, reste la même si on l'exprime, non pas en longueurs d'onde, mais en fréquences ou en nombres d'ondes*, ce qui autorise à comparer entre eux les résultats obtenus avec des systèmes dispersifs pourtant fort différents.

L'examen de très nombreux composés organiques ou minéraux permet de confirmer les avantages bien connus de la *méthode infrarouge* :

a) Tous les dérivés étudiés possèdent un nombre suffisant de bandes pour permettre souvent une identification plus sûre que par d'autres méthodes physiques ou physico-chimiques. Avec les composés organiques, on arrive fréquemment à mesurer 20 ou 30 régions d'absorption, alors qu'avec les dérivés minéraux, ce nombre reste généralement plus faible ;

b) Le spectre infrarouge suit fidèlement les modifications dans la structure moléculaire (distinction des isomères et des homologues) ;

c) Quel que soit le composé étudié, il est toujours possible de choisir une région spectrale dans laquelle une quantité infime de substance conduit à un spectre utilisable dans des buts analytiques ;

(*) Communication faite au colloque international de Spectroscopie moléculaire, Paris, Sorbonne, 24-29 mai 1947.

(**) Communications publiées au *Journal de Physique*.

(***) Communications publiées au *Journal de Chimie Physique.*

d) Aucune isomérisation, ni polymérisation n'est à craindre pendant la prise d'un spectre ;

e) Pas d'effet photochimique, ni décomposition durant une mesure ;

f) Méthode applicable aux composés colorés ou même noirs ;

g) Méthode utilisable pour des corps fluorescents, alors que le recours au spectre Raman se présente comme impossible ;

h) Obtention immédiate dans les mesures, non seulement des positions, mais aussi des intensités (absolues ou relatives) des bandes d'absorption.

Il n'est possible que de donner l'indication très générale des séries de composés étudiés : hydrocarbures purs (saturés et non saturés) appartenant à toutes les familles homologues : aliphatiques, aromatiques, cyclaniques, polycycliques, etc..., application aux mélanges d'hydrocarbures, tels qu'on les rencontre dans les essences d'automobile et d'aviation ou dans les huiles de graissage, alcools secondaires et tertiaires, cétones appartenant à la série aliphatique ou à la série aromatique (avec un ou plusieurs noyaux benzéniques substitués ou non substitués), à la série naphtalénique, cyclanones et benzocyclanones, etc.

Pour mettre en œuvre la « méthode comparative », dont il sera question plus loin pour l'interprétation des spectres, nous avons mesuré l'absorption de nombreuses substances (amines, alcools, nitriles, chlorures, bromures, iodures, etc.).

La troisième direction, dans laquelle les recherches ont été poursuivies, concerne la *méthode des poudres*. Malgré sa simplicité, elle n'avait été utilisée jusqu'ici par d'autres expérimentateurs que d'une manière presque accidentelle, et dans tous les cas, tout à fait fragmentaire. Par contre, depuis 1939, au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne, ont été obtenus les spectres d'absorption de 7 à 800 substances en poudre, ce qui constitue certainement jusqu'à ce jour la mise en application la plus complète de cette méthode.

Rappelons que, si l'on veut étudier les spectres d'absorption de composés solides :

a) il est souvent impossible d'obtenir des cristaux d'assez grandes dimensions ;

b) beaucoup de corps, principalement en chimie minérale, ne sont pas solubles dans les rares solvants dont l'absorption infrarouge ne se présente pas comme gênante ;

c) si l'on veut examiner les substances à l'état fondu, ou bien constituer par fusion une mince couche solide, on risque de travailler avec un produit décomposé, ou parfois plus ou moins transformé (cas du polymorphisme, des différents degrés d'hydratation d'un même sel, etc.). De plus, à cause des faces des cuves (en sel gemme, sylvine, etc.), il devient impossible de dépasser des températures de 200°C environ.

Il existe donc un nombre très important de substances, pour lesquelles seul le recours à la *méthode des poudres* permet leur examen dans l'infrarouge. Au moins dans la région correspondant à des longueurs d'onde supérieures à 6 μ, elle se présente comme très générale. Les substances, même fortement colorées ou noires, s'examinent directement dans l'état où elles se trouvent et il suffit de quantités très faibles (inférieures au milligramme) pour obtenir un spectre complet.

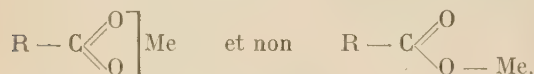


Fig. 1. — Enregistrements obtenus avec des oxalates complexes : *a*, oxalate (Ru, K) ; *b*, oxalate (Ir, K).

Avec un peu d'habitude, on arrive facilement à réaliser, entre deux lamelles transparentes dans la région étudiée, une couche de poudre finement broyée et possédant une épaisseur convenable (de l'ordre de 0,01 mm. ou encore plus faible). On se trouve parfois étonné des bons résultats que l'on obtient dans l'infrarouge avec des couches en apparence peu homogènes et présentant des grains relativement gros : la longueur d'onde de nos radiations étant, par définition beaucoup plus grande que dans le visible ou l'ultraviolet, il se produit beaucoup moins de diffusion que dans le cas de ces dernières radiations, et on obtient, par la méthode des poudres, des bandes d'absorption infrarouges aussi bien marquées que s'il s'agissait de composés liquides ou de solides cristallisés (fig. 1).

En chimie organique, nos études ont porté, en particulier, sur de nombreux amides aliphatiques ou

aromatiques, des hydrocarbures polycycliques diversement substitués, également sur des dérivés benzéniques très variés, des acides organiques mono ou bivalents (possédant également d'autres fonctions chimiques). Des recherches approfondies ont été effectuées sur plusieurs centaines de sels métalliques de ces acides, ce qui a permis de préciser la nature du groupement carboxyle dans ces sels. Conformément aux conclusions des rayons X, les deux atomes d'oxygène se présentent comme équivalents dans le groupement carboxyle ionisé : il existe une résonance entre les liaisons qu'ils échangent avec l'atome de carbone. Il conviendra, dès lors, pour un métal monovalent Me, d'écrire la formule du sel métallique :



comme on le fait ordinairement.

Ces études ont montré aussi la nature particulière du groupement carboxyle dans les acides aminés, l'existence de deux formes moléculaires de l'acide oxalique, la présence de deux constituants en équilibre dans les azotures métalliques que l'on peut représenter schématiquement par les formules : N = N = N et N — N ≡ N. Cette méthode des poudres permet d'obtenir, sans difficulté, les spectres d'absorption de sels complexes du cobalt, du chrome, etc.

En chimie minérale, un vaste programme a été entrepris systématiquement avec l'étude des composés métalliques appartenant aux types suivants d'acides XO_2, XO_3, XO_4, X_2O_5, X_2O_7, etc. Ainsi, pour XO_3, il s'agit des carbonates, bicarbonates, thiocarbonates, nitrates, sulfites, chlorates, bromates, iodates, métaphosphates, métasilicates.

Une étude particulièrement importante se rencontre à propos de l'eau contenue dans les composés organiques ou minéraux, en suivant les variations du spectre d'absorption à partir du sel anhydre au cours de ses différents degrés d'hydratation (fig. 2). Cette méthode des poudres permet, comme nous l'avons déjà souligné, d'effectuer l'examen sur des substances parfaitement définies. Nous avons trouvé que certaines molécules d'eau font partie intégrante du radical acide, tandis que d'autres se montrent indépendantes, et représentent ce que l'on a appelé jusqu'ici l'eau de cristallisation.

Dans le cas, non plus de molécules d'eau, mais de groupements oxhydriles, le spectre infrarouge permet de fixer, jusqu'à un certain point, la position des atomes d'hydrogène, qui ne se situent pas directement au moyen des études avec les rayons X (hydroxydes métalliques, bicarbonates métalliques, etc.).

En quatrième lieu, pour l'interprétation des spectres infrarouges ont été, non pas découvertes, mais développées et largement utilisées plusieurs méthodes : l'*étude de la symétrie des molécules, la méthode comparative et la méthode des perturbations*. Les deux dernières se trouveront particulièrement développées dans les communications de MM. FREYMANN et BARCHEWITZ : il n'en sera donc pour ainsi dire pas question ici, et nous nous attacherons surtout à la pre-

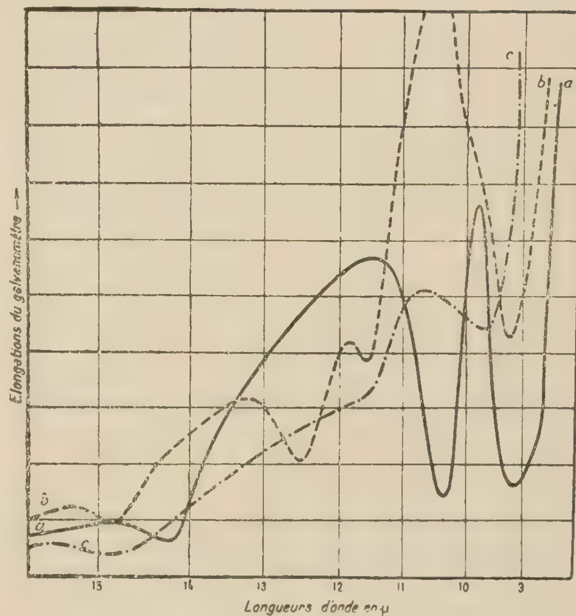


Fig. 2. — Enregistrements relatifs au sulfate de cuivre à l'état de poudre : anhydre courbe *a* ; à 1 molécule d'eau, courbe *b* ; à 5 molécules d'eau, courbe *c*. (D'après Cl. DUVAL et J. LECOMTE).

mière. Nous devons rappeler que, jusqu'il y a une quinzaine d'années, il n'existait que des essais d'interprétation empiriques, si bien que l'intérêt théorique et pratique du spectre infrarouge restait, malgré tout, assez limité. On admet actuellement que chaque bande d'absorption provient d'un mode de vibration déterminé de la molécule, mais il reste encore souvent, très difficile d'effectuer cette identification. La discussion des résultats permet, dans beaucoup de cas, d'obtenir des renseignements sur la structure des molécules, ainsi que le montrent les exemples suivants.

L'examen d'une cinquantaine d'*oxalates métalliques* indique que les sels simples possèdent environ moitié moins de bandes infrarouges que les sels com-

plexes (fig. 3 et 4). Ces résultats s'expliquent aisément si l'on admet que, dans le premier cas, l'ion oxalique

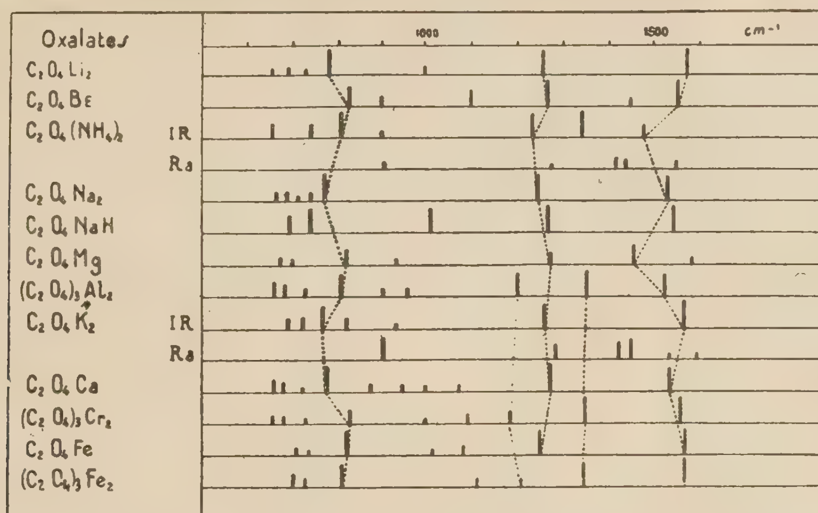


Fig. 3. — Positions et intensités des maxima d'absorption et des raies Raman d'oxalates métalliques, simples ou complexes.

(COO — COO)$^{-}$ possède une structure plane avec un centre de symétrie, qui disparaît dans le deuxième

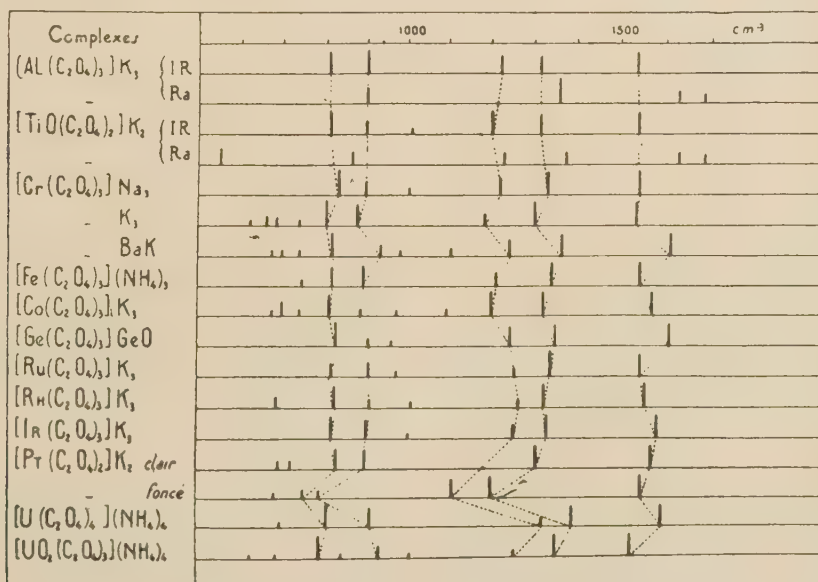


Fig. 4. — Positions et intensités des maxima d'absorption et des raies Raman d'oxalates métalliques complexes.

cas. En accord avec les conclusions chimiques, les oxalates d'aluminium, de chrome et de fer (Fe^{---}) doivent être considérés comme des complexes.

Les spectres d'absorption infrarouges des *tartrates droits* métalliques se montrent, aux erreurs d'expérience près, identiques à ceux des *tartrates gauches*, ainsi qu'on pouvait s'y attendre. Les *mésotartrates* métalliques donnent des spectres pauvres en bandes, où l'on observe seulement la moitié environ des maxima des tartrates actifs, et *les racémates* métal-

liques conduisent à un nombre de bandes, intermédiaire entre celui des constituants actifs et celui du composé inactif par nature. On interprète facilement des variations spectrales par de simples considérations de symétrie, qui fournissent aussi des indications sur la structure des racémates de l'acide tartrique.

L'hypothèse fondamentale que nous ferons consiste à représenter l'ion tartrique par les deux tétraèdres symboliques que l'on tourne de 60° l'un par rapport à l'autre. Dans ces conditions, la projection horizontale se fait suivant un hexagone. Avec les conceptions habituelles, d'ailleurs données sans justification, les deux tétraèdres possèdent tous les deux la même orientation, si bien que la projection horizontale se réduit à deux triangles superposés (fig. 5, *d*).

Il est facile de disposer, aux sommets des tétraèdres, les groupements des atomes de manière à obtenir la forme active (droite ou gauche). Dans ces conditions (fig. 5 *a* et *b*), le seul élément de symétrie possible est un axe de symétrie binaire, perpendiculaire à la ligne qui joint les atomes de carbone asymétriques. Avec cette représentation, presque toutes les vibrations donneront naissance *à la fois*, à des bandes infrarouges et à des raies Raman. On observe, en effet, un spectre assez fourni en bandes. Pour la forme inactive par nature, les groupements se disposent de manière à former un centre de symétrie (fig. 5 *a*), qui empêche toute fréquence de l'un des spectres de se retrouver dans l'autre. On en déduit que le spectre d'absorption infrarouge des mésotartrates doit présenter environ la moitié des bandes des *d* ou *l* tartrates. Pour les racémates, puisque les spectres des constituants ne se retrouvent pas dans celui du produit final, nous devons conclure qu'ils correspondent à une structure différente de celle de leurs constituants. Nous supposerons qu'il existe une véritable combinaison entre une molécule de tartrate droit et une molécule de tartrate gauche. Nous ne pouvons pas encore en préciser la nature, mais nous pensons que les atomes d'hydrogène doivent jouer un rôle important. Cet ensemble racémique (fig. 5 *b* et *c*, pris simultanément) possède alors un centre de symétrie. Comme dans les cas analogues, pour cet édifice moléculaire, aucune des vibrations actives dans la diffusion ne doit se retrouver dans l'absorption et inversement. Nous aboutissons ainsi à la même conclusion que pour les mésotartrates, mais avec la différence qu'il faut considérer deux molécules à la fois au lieu d'une seule. Relativement à la maille cristalline, formée par deux molécules de tartrate droit ou deux molécules de tartrate gauche, la maille de tartrate racémique possédera ainsi moitié moins des fréquences fondamentales actives dans l'absorption.

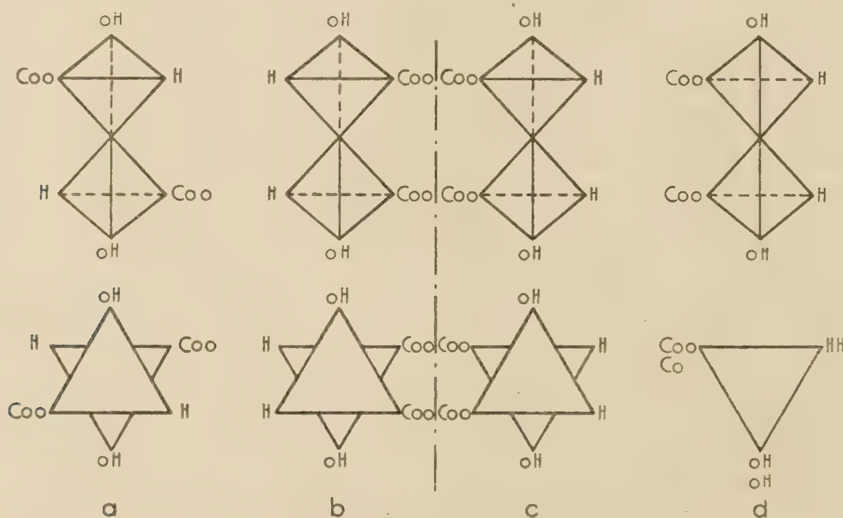


Fig. 5. — Schémas indiquant la structure des ions tartriques : *a*, inactif par nature ; *b* et *c* droit ou gauche ; *d*, ancienne structure inexacte de l'ion actif.

Ces résultats se généralisent en indiquant que, toutes les fois où un composé racémique donne un spectre d'absorption différent de celui de ses constituants, et surtout si le nombre des maxima ne se présente pas le même dans les deux cas, on pourra conclure qu'il existe, dans le racémique, une véritable combinaison, et non pas une simple compensation optique.

Des considérations de symétrie analogues ont été appliquées au cas des bicarbonates métalliques, des

dithionates métalliques, des nitrates d'alcoyle, au thiofène, au furanne et au pyrrole, ainsi qu'à de très nombreux dérivés substitués du benzène. Pour les cristaux, il apparaît extrêmement utile d'opérer en lumière polarisée; ainsi qu'il ressort de la communication de Mlle Louisfert.

Indiquons seulement que, pour la *méthode comparative*, on réunit dans un tableau le plus grand nombre de spectres d'absorption appartenant à des composés organiques, par exemple de formule générale R — X, répondant au même squelette carboné R, sur lequel viennent se greffer les substituants les plus divers : X = NH_2, OH, CH_3, CN, Cl, Br, NO_2, I, etc. On classe ces radicaux par ordre de poids croissant. En passant d'une ligne à la suivante, on constate dans ces conditions, pour chaque bande d'absorption, un déplacement systématique, qui varie suivant le mode de vibration responsable du mode de vibration considéré. On peut alors suivre, dans toute la série R — X, la manière dont varient les différentes bandes qui forment chacune *une suite* (fig. 6).

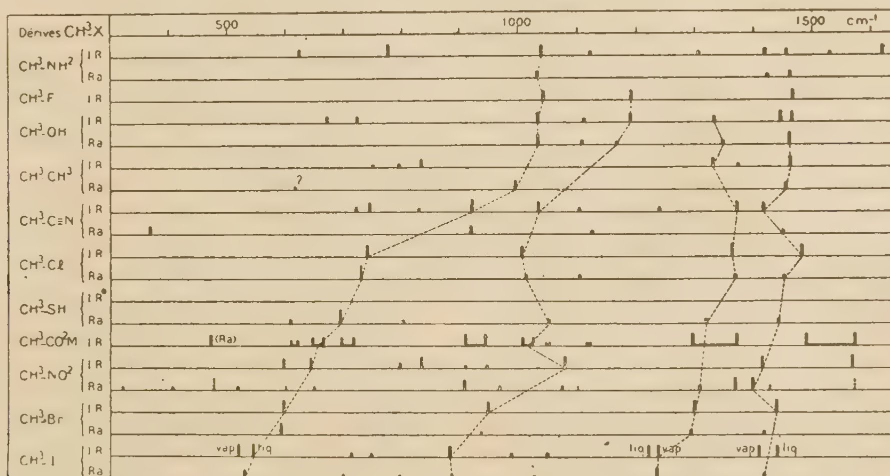


Fig. 6. — Positions et intensités des maxima d'absorption et des raies Raman de composés de la forme CH_3 — X.

Dans la *méthode des perturbations*, on ne considère plus seulement les vibrations des atomes ou groupements d'atomes dans les molécules sous l'influence des forces élastiques, mais *on fait aussi intervenir les charges électriques des atomes qui agissent comme éléments perturbateurs*. En d'autres termes, si l'on veut, on abandonne la conception simplifiée, dans laquelle on considère des groupements d'atomes séparés dans les molécules, en leur attribuant des fréquences de vibration sensiblement fixes — cette manière de voir a rendu, on le sait, les plus grands services — et l'on tient compte de la réaction possible, sur les oscillations de ces parties, de l'ensemble du reste de la molécule.

Enfin, à côté du *calcul des fréquences de vibration* par des méthodes classiques, M. Parodi a montré que l'on pouvait traiter, d'une manière approchée et fort intéressante, certains systèmes compliqués d'atomes (paraffines ramifiées et non ramifiées, cyclanes). Il est très important de constater que ces phénomènes ne se présentent pas comme isolés et qu'ils se rapprochent d'un certain nombre d'autres possédant cependant une essence toute différente (petites oscillations de pendules couplés, certains problèmes électrotechniques, propagation d'ondes dans une file d'aimants, théorie de circuits électriques couplés) ; et ils se calculent tous au moyen de déterminants possédant des propriétés particulières.

Dans la communication de M. J. Guy, on trouvera les principes essentiels d'une *nouvelle théorie de la mésomérie* avec la distinction de la tautomérie (*).

Conclusion. — Cette brève revue indique les principales activités de « l'équipe de l'infrarouge » au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne pendant la période 1940-1946. Elle montre aussi que notre domaine spectral se présente comme particulièrement fécond et susceptible de nouvelles et fructueuses explorations. Les techniques expérimentales,

(*) J. Guy, *C. R. Ac. Sci.*, **223**, p. 798, 1946.

pour l'obtention des spectres infrarouges, sont maintenant bien au point, et ne doivent plus effrayer des utilisateurs comme des chimistes ou des industriels. D'autre part, les méthodes pour l'interprétation des résultats sont passées du stade empirique pur à un plan à la fois beaucoup plus théorique et pratique. En résumé, *le spectre infrarouge concourt actuellement, d'une manière efficace, non seulement à l'analyse des composés organiques ou minéraux, mais encore à la détermination de la structure moléculaire.*

RAPPORT SUR LES TRAVAUX POURSUIVIS PAR LE PROFESSEUR SCHÜLER A HECHINGEN

RECHERCHES PHOTOMÉTRIQUES SUR LES BANDES D'ÉMISSION DES HYDRURES. SPECTRES D'ÉMISSION DES MOLÉCULES ORGANIQUES. TRANSPORT D'ÉNERGIE DANS LES MOLÉCULES ORGANIQUES.

par J. ROÏG, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille (*)

1° **Recherches photométriques sur les bandes d'émission des hydrures.** — Source : lampe à cathode creuse refroidie par l'air liquide.

a) *AlH.* — Cathode en aluminium ; atmosphère d'hélium de $\frac{1}{100}$ mm à 3 mm (1 % H). Pour une raie d'ordre m porter en ordonnées $\log \frac{I_m}{m}$, en abscisses $m(m-1)$; la courbe est une droite dont la pente est inversement proportionnelle à la température absolue.

La cathode est à la température de l'air liquide, mais la décharge détermine localement en certains points de la cathode des projections d'atomes d'aluminium avec des vitesses qui correspondraient à une température voisine de 2000° K. Selon la pression, le nombre de chocs subis par la molécule durant sa durée de vie varie de 5 à 10.000. *A basse pression* la courbe est une droite, correspondant à une température de 1800° K. La bande observée est la bande $^1\pi - {}^1\Sigma$ (0 — 0) 4.241 Å. *Quand la pression s'élève* on obtient deux droites indiquant des températures différentes (fig. 1). Les niveaux de faible rotation se refroidissent plus vite par choc contre les atomes du gaz rare. *Il y aurait ainsi échange entre l'énergie de rotation de la molécule AlH et l'énergie de translation de l'atome He.*

Le Professeur Schüler signale que l'on connaît des échanges d'énergie entre vibrations et rotations ; mais qu'à sa connaissance c'est le premier exemple d'échange entre énergie de rotation et de translation.

Pour des pressions de 3 cm d'hélium on a une seule droite, correspondant à une température de 800° K.

b) *On constate d'autre part pour AlH un comportement différent pour la bande* 0 — 0 *et pour la bande* 1 — 1 (4.354 Å)

a) cathode creuse	0 — 0	800°	K
	1 — 1	460°	K

b) Arc intermittent à la pression atmosphérique :

0 — 0	2700°	K
1 — 1	860°	K

Seule la bande 0 — 0 donne la température correcte.

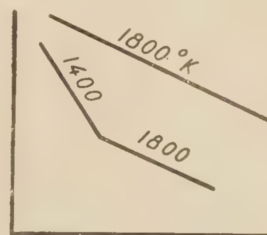


Fig. 1.

Mêmes observations pour AlH — BiH — CuD.

Par contre les deux bandes indiquent la même température pour AlH^+, CaH, N^{2+}.

Le premier groupe est formé de spectres de simplets, où il n'y a pas à considérer de spin électronique. Schüler pense que l'anomalie de la bande 1 — 1 proviendrait d'un couplage entre l'*oscillation et la rotation* ; pour la bande 0 — 0 où la vibration n'intervient pas, la répartition de l'énergie dans les niveaux de rotation serait normale.

Le deuxième groupe de spectres est formé de spectres de doublets, caractérisés par un spin électronique $\frac{1}{2}$.

(*) Les deux premières parties de ce rapport résument les communications du Professeur Schüler au congrès de spectroscopie moléculaire de Constance ; la 3ème partie est la traduction d'une note présentée par le Professeur Schüler aux réunions de Paris.

La présence de ce spin supprimerait le couplage oscillation-rotation.

2° Spectre d'émission des molécules organiques. — Si l'on introduit une substance organique dans un tube à décharge ordinaire, elle se décompose rapidement ; cette décomposition ne se produit pas si on empêche le contact de la substance avec les électrodes.

Forme schématique du tube. — Appareil en quartz ; facile à purifier en le passant à la flamme d'un brûleur, alimenté sous 12.000 volts ; électrodes refroidies par une circulation d'eau (fig. 2).

Un osmorégulateur au palladium permet d'introduire une pression de $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{10}$ mm de H. Le réservoir renfermant la substance à étudier peut être porté à une température variable, en employant selon les cas

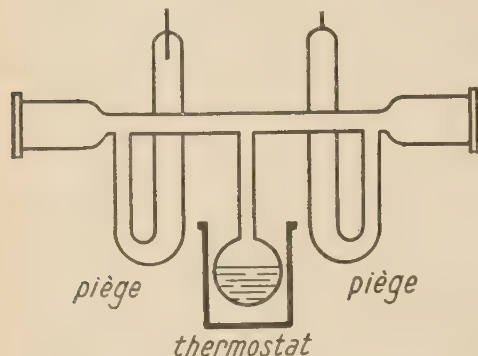


Fig. 2.

un mélange réfrigérant, ou un four électrique allant jusqu'à 400°.

On donne ainsi au corps étudié une tension de vapeur de l'ordre du *millimètre* et l'on observe la colonne positive. L'intensité du courant ne doit pas être trop forte 1,5 m A à 30 m A ; 80 m A pour C^6H^6.

La vapeur en distillant chasse l'hydrogène vers les électrodes ; elle se condense dans les pièges à air liquide et ne peut ainsi entrer en contact avec les électrodes ; l'hydrogène assure la liaison électrique. Le spectre de l'hydrogène disparaît dans la partie centrale. *Le même tube sert pour des mesures d'absorption.*

Mélanges phénol et quinone. — La quinone donne un spectre d'émission formé de bandes étroites dans le jaune vert.

Le phénol possède un spectre d'émission dans UV. Le mélange phénol + 4 % de quinone donne dans le jaune vert les bandes de la quinone, mais en plus de larges bandes diffuses.

Au cours de la discussion de ces résultats, le professeur SCHÜLER envisage une liaison par pont hydrogène entre les molécules.

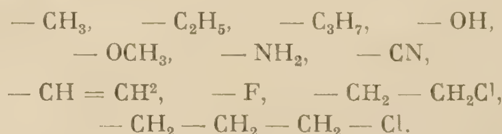
Le professeur MECKE y voit plutôt un phénomène analogue à la prédissociation.

3° Transport d'énergie dans les molécules organiques (*). — *Les spectres d'émission* des substances organiques dans un tube à décharge présentent pour les *dérivés mono, di et trisubstitués du benzène* un effet, qui sera décrit et discuté dans cette communication.

Tous ces corps présentent dans un domaine allant de *2000 à 3000* Å un *spectre d'absorption, dû à l'excitation du noyau benzénique.*

Par contre en émission, ces mêmes substances se classent en *deux groupes* : pour les unes le spectre d'émission correspond au spectre d'absorption ; pour les autres on ne constate *aucune émission dans le domaine étudié* (blocage du noyau benzénique) (A. WOELDIKE ZS fur Naturf. *1*, 566, 1946).

Les radicaux qui permettent l'excitation du noyau benzénique sont :



$$— CH_3, \quad — C_2H_5, \quad — C_3H_7, \quad — OH,$$
$$— OCH_3, \quad — NH_2, \quad — CN,$$
$$— CH = CH^2, \quad — F, \quad — CH_2 — CH_2Cl,$$
$$— CH_2 — CH_2 — CH_2 — Cl.$$

L'autre groupe, pour lequel on n'observe pas d'excitation du noyau benzénique est constitué par les radicaux :

$$— SH, \quad — Cl, \quad — CH_2Cl, \quad — Br,$$



$$— C = O, \quad — COOH, \quad — NO^2, \quad — N = N —.$$

(Remarquer le comportement différent des halogènes).

Il importe avant tout de remarquer que d'après tous les résultats actuellement connus *l'action d'un substituant sur l'excitation du noyau benzénique par choc électronique présente toujours le même caractère* — autrement dit si pour une substance donnée le substituant ne permet aucune excitation du noyau, il ne la permettra pas davantage pour toute autre substance.

Le comportement différent des divers radicaux pour une excitation par choc électronique est difficile à interpréter quand on le compare au cas de l'excitation optique ; car on pourrait croire que l'électron excitateur, avec son champ de Coulomb, peut vaincre plus facilement des règles d'interdiction qu'une onde lumineuse. On penserait plutôt *à priori* que l'excita-

(*) Traduction de la communication du Professeur SCHÜLER.

tion optique (absorption) présente plus facilement un effet sélectif pour le noyau benzénique, que l'excitation électronique.

Les essais d'interprétation basés sur la prédissociation, la mésomérie, l'affinité électronique ou d'autres phénomènes du même ordre, n'ont donné aucun résultat. Nous avons par suite cherché la solution dans une autre voie. Écrivons d'abord tous les atomes qui apparaissent avec une liaison simple dans les radicaux substitués et classons-les par *poids atomiques croissants.*

C	N	O	F	¦	S	Cl	Br
12	14	16	19	¦	32	35	80

Pour le premier groupe on constate l'excitation du noyau benzénique ; le 2e groupe ne la donne pas.

Pour introduire maintenant dans cette classification les *groupes d'atomes qui présentent une double ou une triple liaison*, nous admettrons qu'il y a lieu de prendre la somme des masses *des deux atomes liés* ; on a alors :

C	N	O	F	C = C	— C ≡ N
12	14	16	19	24	26

— C = O,	— C(=O) — OH,	— N = N —,	S	Cl	NO^2	Br
28	28	28	32	35	46	80

Pour toutes les masses du tableau inférieures ou égales à 26, l'excitation du noyau benzénique se produit ; pour les masses supérieures ou égales à 28 on n'observe pas d'excitation. Pourquoi la séparation des deux groupes se produit-elle entre les masses 26 et 28 ?

L'existence d'une double liaison — C = C — dans le noyau benzénique pourrait faire prévoir une *limite située entre 24 et 26.*

Mais on peut faire à ce sujet la remarque suivante ; la sommation des masses que nous avons faite pour des atomes liés par une double ou une triple liaison signifie que ces groupes d'atomes, fortement liés, oscillent comme un *groupe solidaire* à l'intérieur de l'édifice moléculaire. Les forces de liaison jouent donc un rôle décisif, et les spectres Raman ont montré que l'on doit considérer dans la molécule de benzène le groupe $-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}-$ comme un tout solidaire.

(Le professeur Schüler ne possède malheureusement pour ce résultat qu'une citation, publiée dans un travail de G. Kortüm et B. Finch, *Z. S. f. phys. Chem.*, *52*, 263, 1942).

Dans ces conditions il est normal de prévoir que la masse 26 permet encore l'excitation du noyau benzénique, et que, pour toute masse supérieure, cette excitation est interdite. On obtiendrait ainsi une interprétation simple de cet effet.

Il s'agit évidemment d'une pure représentation empirique ; comment en interpréter la signification physique ? Les molécules sont des systèmes mécaniques en oscillation, dans lesquels des groupes d'atomes plus solidement liés (double ou triple liaison) présentent des oscillations par rapport au reste de la molécule. Ces oscillations dépendent évidemment des masses en présence.

Dans cet ordre d'idées, il est intéressant de signaler un travail de G. N. Lewis et M. Calvin (*Chem. Rew.*, *25*, 273, 1939). Ces auteurs étudient la *fluorescence des molécules polyatomiques* ; ils admettent que dans les cas où cette fluorescence ne s'observe pas, l'énergie d'excitation électronique se transforme très vite (c'est-à-dire au cours de la durée de vie normale de l'état excité) en énergie d'oscillation interne de la molécule.

Une des trois conditions auxquelles un tel transport d'énergie se trouve lié est la suivante : la molécule doit renfermer un radical substituant, qui puisse prendre de faibles énergies d'oscillation, et qui par conséquent possède une masse élevée ou plutôt une faible énergie de liaison. Ainsi dans le cas où on n'observe pas de fluorescence, ces auteurs envisagent également le rôle des masses oscillantes dans la molécule. Il est absolument normal que la fluorescence et l'émission présentent certaines analogies ; il s'agit dans les deux cas de perturbations des mêmes configurations électroniques.

Toutefois il y a une restriction à faire pour la fluorescence : en ce cas la perturbation de la molécule se limite à l'électron excité par l'absorption de l'onde lumineuse ; au contraire au cours d'un choc électronique l'énergie d'excitation peut provenir d'un point quelconque de la molécule et être transmise à l'électron considéré par un *mécanisme intérieur*, avec transport d'énergie à l'intérieur de la molécule. L'expérience souligne sans ambiguïté cette différence. Les substitutions de F, Cl, Br ou d'un radical acide dans un noyau benzénique montrent en fluorescence une excitation du noyau dont l'intensité décroit dans la proportion 10, 7, 5, 3. Dans le tube à décharge, on n'observe cette excitation que pour le dérivé fluoré. Ces différences entre l'émission et la fluorescence pourront peut être donner des renseignements plus complets sur les mécanismes énergétiques dans les molécules.

En conclusion, *donnons quelques indications sur ce*

que l'on pourrait appeler le domaine d'efficacité de cet effet : le benzène chloré ne présente aucune excitation du noyau ; le chlorure de benzyle qui dérive du précédent par interposition d'un — CH_2 — entre le chlore et le noyau benzénique ne présente également aucune excitation. Le spectre apparaît par contre pour C^6H^5 — CH^2 — CH^2 — Cl, C^6H^5 — CH^2 — CH^2 — CH^2 — Cl. Dans ces exemples, où il n'y a que des liaisons simples dans la dérivation, nous voyons donc que « *l'effet de blocage* » *du noyau benzénique a un domaine d'efficacité relativement petit.*

Indiquons en outre qu'un groupement — C = O, placé directement sur le noyau comme dans la quinone ne permet pas l'excitation du noyau ; dans la pyridine où un groupe — C = C — (masse 26) est remplacé

H H
par un groupe — C = N —, (masse 27) la présence
H
du radical — C = O empêche l'excitation du noyau dans le domaine ultraviolet considéré.

Enfin l'*acétaldéhyde CH^3 — CHO* présente l'émission caractéristique du groupement — C = O ; le chlorure d'acétyle CH^3COCl ne montre aucune excitation du groupe — C = O. Le chlore de masse 35 bloque l'excitation du groupe — C = O de masse 28, conformément à ce que nous avons exposé plus haut.

Remarquons en conclusion que le *blocage du noyau benzénique n'exclut pas l'excitation des autres électrons de la molécule.* L'acétophénone $CH_3.CO.C_6H_5$ ne montre pas d'excitation du noyau mais présente une excitation du groupe C = O. On a le même résultat pour la quinone.

RAPPORT SUR LES TRAVAUX DU PROFESSEUR KOHLRAUSCH ET DE SON ÉQUIPE SUR LES SPECTRES RAMAN DES SELS HYDRATÉS

par A. KASTLER (E. N. S., Paris)

Le professeur K. W. F. KOHLRAUSCH est bien connu par ses revues étendues sur l'ensemble des travaux effectués en spectroscopie RAMAN depuis la découverte de l'effet Raman en 1928. Son livre *Der Smekal-Raman-Effekt* paru en 1931 dans la collection « Struktur der Materie » résumait les résultats de plus de 400 mémoires parus à cette époque, donnant les fréquences Raman d'environ 500 substances. Il fut suivi en 1937 d'un second tome intitulé *Ergänzungsband* qui classait la riche moisson de nouveaux travaux accomplis pendant la période 1931-37.

Enfin en 1943 le même auteur fit paraître dans la collection « Hand und Jahrbuch der chemischen Physik » d'EUCKEN-WOLF un tome consacré aux spectres Raman qui rendait compte des travaux parus jusqu'en 1940.

KOHLRAUSCH lui-même et l'équipe, travaillant sous sa direction à la Technische Hochschule de Graz (Autriche) ont fait de nombreuses recherches sur les spectres Raman des corps organiques et inorganiques. Ces travaux ont eu pour but de développer la spectroscopie Raman en tant que technique d'analyse chimique, ensuite de la faire contribuer à la solution des problèmes de structure, enfin d'en déduire les divers modes de vibration des molécules qui se révèlent dans les raies Raman. Dans un rapport présenté au colloque de spectroscopie moléculaire de Constance (7-11 avril 1947) le professeur KOHLRAUSCH a fait présenter par un de ses élèves, le Dr WAGNER, un rapport très copieux sur les travaux qu'il poursuit à Graz depuis 1943, en collaboration avec L. KAHOVEC, Ruth HÖGLER, H. CASOTTI et O. THEIMER sur les spectres Raman des sels anhydres et hydratés par la méthode des poudres. Comme la plupart des recherches de l'équipe KOHLRAUSCH ce travail ne pénètre pas en profondeur, mais s'étend en largeur, c'est-à-dire qu'il constitue un examen succinct du plus grand nombre de substances possibles. Au cours de plus de 6.000 heures de pose, 127 substances salines ont été examinées : des chlorures, bromures, hydrates, azotures, nitrates, carbonates, sulfates, acétates et oxalates des divers métaux et de l'ammonium. Sans insister sur l'énumération de ces substances nous nous bornons à résumer les règles générales qui commencent à se dégager de cette étude: L'étude des azotures, nitrates et sulfates anhydres a permis de voir quelle est l'influence du cathion sur les fréquences de vibration de l'anion complexe, en comparant ces fréquences ω avec la fréquence limite ω_0 observée en solution aqueuse étendue et qu'on peut identifier, faute de mieux, avec la fréquence qu'aurait

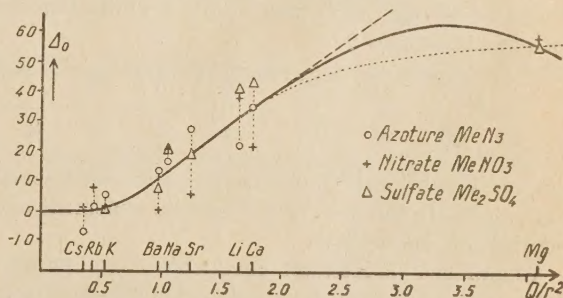


Fig. 1.

l'anion à l'état isolé. On peut représenter les résultats graphiquement en portant en abscisse le quotient $\frac{Q}{r^2}$ de la charge du cathion à son rayon (rayon ionique de Goldschmidt) et en ordonnée la différence relative de fréquence $\Delta_0 = \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}$ (fig. 1). Pour les trois séries de sels les points expérimentaux restent au voisinage d'une même courbe.

Au début (du Cs au Ca), Δ_0 augmente avec $\frac{Q}{r^2}$, mais les points donnés par Mg et Al indiquent que l'altération de fréquence passe par un maximum pour diminuer de nouveau lorsque l'influence du cathion devient très grande (Al) et que la liaison, d'abord purement ionique, se rapproche du caractère covalent. Il y a là un domaine d'études qui doit intéresser la théorie quantique de la liaison chimique.

Dans les sels hydratés on constate qu'en général l'influence du cathion sur la fréquence de l'anion est réduite et qu'on se rapproche de la fréquence observée en solution aqueuse. Mais l'examen de la série des

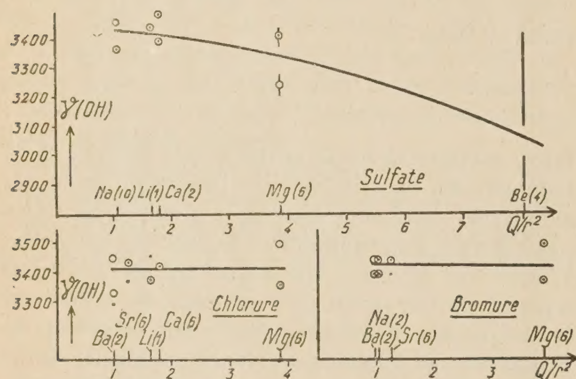


Fig. 2.

hydrates SO^4Mg, χH^2O montre que les faits sont un peu moins simples :

χ	0	1	2	4	5	6	7
Δω	50	63	67	24	27	8	8

puisque l'addition des molécules d'eau produit d'abord une augmentation de l'écart et ensuite seulement une diminution importante.

Examinons maintenant comment se comportent les fréquences de l'eau de cristallisation dans les divers hydrates. Le nombre, la largeur, l'intensité et la position des bandes O — H varient beaucoup d'un sel à l'autre. La figure 2 montre que dans le cas des chlorures et des bromures la nature du cathion est sensiblement sans influence sur ces fréquences, alors que dans le cas des sulfates les fréquences O — H dépendent de la charge et du rayon du cathion. Lorsque $\frac{Q}{r^2}$ augmente (Mg, Be) on note non seulement un abaissement de fréquence mais encore un élargissement considérable des bandes de l'eau. Dans les cas où nous savons que les molécules d'eau de cristallisation entourent l'anion ou le cathion, on reconnaît un comportement typique : On peut dire que les fréquences de vibration de l'eau anionique sont en général moins élevées que les fréquences de vibration de l'eau cathionique.

Malgré le grand nombre de substances examinées cette étude est encore fragmentaire, et elle se continue à l'heure actuelle au laboratoire de Graz. En dehors de cette accumulation de données sur un grand nombre de substances, signalons en terminant, l'intérêt qu'il y aurait à reprendre ces substances une à une et à étudier, sur des monocristaux, les tenseurs de polarisation des raies Raman, et rappelons que plusieurs équipes françaises travaillent dans cette direction. Le mémoire de KOHLRAUSCH que nous venons d'analyser sera publié prochainement, avec les autres exposés présentés au colloque de Constance, par les soins du Haut Commissariat Français en Allemagne.

Le nouveau périodique scientifique autrichien : *Austriaca Physica Acta* a commencé à publier les travaux sur l'effet Raman effectués par l'équipe du Professeur KOHLRAUSCH.

A. K.

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimé par R. BUSSIÈRE à Saint-Amand (Cher), France — 20-5-1948.

Dépôt légal : 2e trimestre 1948.

Imprimerie R. Bussière, Saint-Amand-Montrond (Cher).